

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**

**№ 27**

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 23.09.2022 г. Формат 70x108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 4,6. Усл. печ. л. 5,9. Тираж 50 экз. Заказ № 5155.

Цена свободная. Дата выхода в свет 27.09.2022 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 23.09.2022. Format 70x108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Printed sheets 4,6. Conventional printed sheets 5,9. Circulation – 50 copies. Order N 5021.

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>Мамедов Ш.Г., Исмаилова Р.А., Мамедов А.Н., Алиев С.Г., Абдуллаева Г.Н., Гурбанова А.Г.</b> Квазибинарный разрез $Ag_8SnS_6-Ag_3SbS_3$ .....	6
<b>Смоленчук О.Ю.</b> Химический инжиниринг и химические технологии: проектирование прикладной магистратуры ТГУ с международными партнерами .....	20
<b>Кузнецова С.А., Халипова О.С., Лютова Е.С., Борило Л.П.</b> Золь-гель метод получения тонкопленочных оксидных материалов различного назначения: обзор результатов исследований на кафедре неорганической химии Томского государственного университета .....	39
<b>Лещик А.В., Очередыко А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Петренко Т.В.</b> Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом: влияние температуры реактора .....	54
<b>Минакова Т.С., Пахомова В.Д.</b> Физико-химия поверхности цинксульфидного люминофора, активированного медью .....	63

## CONTENTS

<b>Mammadov Sh.H., Ismailova R.A., Mammadov A.N., Aliyev S.G., Abdullaeva G.N., Gurbanova A.G.</b> Quasibinar section of $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ .....	6
<b>Smolenchuk O.Yu.</b> Chemical Engineering and Chemical Technologies: Designing an Applied Master's Degree at Tomsk State University with International Partners .....	20
<b>Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lyutova E.S., Borilo L.P.</b> Sol-gel method for obtaining oxide thin-film materials for various purposes: a review of research results at the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University .....	39
<b>Leshchik A.V., Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Petrenko T.V.</b> Direct oxidation of benzene to phenol in a barrier discharge reactor: effect of reactor temperature .....	54
<b>Minakova T.S., Pakhomova V.D.</b> Physico-chemistry of the surface of zinc sulfide phosphor activated by copper .....	63

Научная статья

УДК 546(571.814.863.22)

doi: 10.17223/24135542/27/1

## Квазибинарный разрез $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

Шарафат Гаджнага оглы Мамедов<sup>1</sup>, Рена Авазага Исмаилова<sup>2</sup>,  
Асиф Насиб оглы Мамедов<sup>3</sup>, Солтан Гашам Алиев<sup>4</sup>,  
Гульнара Наил Абдуллаева<sup>5</sup>, Алмаз Гурбан Гурбанова<sup>6</sup>

<sup>1, 3</sup> Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>2, 4, 5, 6</sup> Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Азербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан

<sup>1</sup> *azxim@mail.ru*

<sup>2</sup> *renaismailova-10@mail.ru*

<sup>3</sup> *asif.mammadov.47@mail.ru*

<sup>4</sup> *saltan.aliyev@asoi.edu.az*

<sup>5</sup> *gulnare-abdullayeva@rambler.ru*

<sup>6</sup> *azxim@mail.ru*

**Аннотация.** Тиостаннаты серебра являются перспективными неорганическими материалами, обладающими функциональными электрофизическими свойствами. Целью данной работы является исследование квазибинарного разреза  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  четырехкомпонентной системы  $\text{Ag--Sn--Sb--S}$ .

При синтезе использованы элементы по меньшей мере 99,99 мас. % чистоты. Синтез с участием легколетучего компонента, в данном случае серы, проводился визуально-комбинированным методом. Сплавы синтезировались из лигатур ампульным методом в вертикальной печи. Максимальная температура синтеза сплавов 1 140 К. Синтез продолжался 3 ч с применением механической мешалки при медленном охлаждении. Отжиг сплавов системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  происходил в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500–700 К в течение 300 ч. Отожженные образцы закаляли в холодной воде. Взаимодействие в системах  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  изучали методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также определением плотности. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (Ni-фильтр).

Комплексными методами физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгенофазовый, микроструктурный и определение плотности) изучены фазовые равновесия в системе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  и построена  $T\text{--}x$  фазовая диаграмма. Показано, что система  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  является квазибинарным сечением и относится к простому эвтектическому типу с ограниченными областями растворимости на основе исходных сульфидов. Координаты эвтектической точки: 25 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $T = 650$  К.

Растворимость на основе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  при эвтектической температуре простирается до 20 и 9 мол. % соответственно. С уменьшением температуры области твердых растворов сужаются и при 300 К составляют 17 и 7 мол. %. Твердые растворы на основе тиостаннатов ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) кристаллизуются в ромбической

сингонии. С увеличением содержания  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  параметры ромбической решетки увеличиваются от  $a = 15,298$ ,  $b = 7,548$ ,  $c = 10,699$  Å (для чистого  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) до  $a = 15,315$ ,  $b = 7,567$ ,  $c = 10,716$  Å. Эти твердые растворы относятся к типу замещения.

Для расчета границы твердых растворов  $(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{1-x}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_x$  использовали асимметричный вариант модели регулярных растворов, учитывающий температурно-концентрационную зависимость свободной энергии Гиббса растворов.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, система, эвтектика, твердый раствор, рентгенографический анализ,  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$

**Для цитирования:** Мамедов Ш.Г., Исмаилова Р.А., Мамедов А.Н., Алиев С.Г., Абдуллаева Г.Н., Гурбанова А.Г. Квазибинарный разрез  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$  // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 6–19. doi: 10.17223/24135542/27/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/27/1

## Quasibinar section of $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$

Sharafat H. Mammadov<sup>1</sup>, Rena A. Ismailova<sup>2</sup>, Asif N. Mammadov<sup>3</sup>,  
Soltan G. Aliyev<sup>4</sup>, Soltan G. Abdullaeva<sup>5</sup>, Almaz G. Gurbanova<sup>6</sup>

<sup>1, 3</sup> *Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M.F. Nagiyev  
NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

<sup>2, 4, 5, 6</sup> *Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan*

<sup>3</sup> *Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan*

<sup>1</sup> *azxim@mail.ru*

<sup>2</sup> *renaismailova-10@mail.ru*

<sup>3</sup> *asif.mammadov.47@mail.ru*

<sup>4</sup> *soltan.aliyev@asoi.edu.az*

<sup>5</sup> *gulnare-abdullayeva@rambler.ru*

<sup>6</sup> *azxim@mail.ru*

**Abstract.** Silver thioantimonates are promising inorganic materials with functional electrophysical properties. In connection with the search for promising new materials based on silver chalcogenides, the aim of this work is to study the quasibinary section  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$  of the four-component Ag-Sn-Sb-S system.

Using complex methods of physicochemical analysis (differential thermal, X-ray phase, microstructural, microhardness measurement and density determination), phase equilibria in  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$  systems were studied and their T – x phase diagrams were constructed. It was shown that the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$  system is a quasibinary section and belongs to a simple eutectic type with limited solubility regions based on the starting sulfides. The coordinates of the eutectic point: 25 mol.%  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  and T = 650K. The solubility based on  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  and  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  at eutectic temperature extends to 20 and 9 mol%, respectively. With decreasing temperature, solid solutions disintegrate and at 300K are 17 and 7 mol%. Solid solutions based on ternary sulfide  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  crystallize in rhombic syngony. With an increase in the  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  content, the rhombic lattice parameters increase from  $a = 15.298$ ,  $b = 7.548$ ,  $c = 10.699$  Å (for pure  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) to  $a = 15.315$ ,  $b = 7.567$ ,  $c = 10.716$  Å. These solid solutions are of the type of substitution.

The boundaries of  $\alpha$  ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) and  $\beta$  ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) solid solutions were refined using the temperature-concentration dependence of the Gibbs free energy in the framework of a modified version of the model of regula.

Using the methods of physicochemical analysis (DTA, XRD, MSA) using thermodynamic calculations, a T-x phase diagram of the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  system was constructed. It was found that the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  section is of a simple eutectic type, with the coordinates of the eutectic point: 25 mol%  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  and 650K. The formation of narrow regions of solid solutions based on the starting components has been established.

**Keywords:** phase diagram, system, eutectic, solid solution, X-ray analysis,  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$

**For citation:** Mammadov, Sh.H., Ismailova, R.A., Mammadov, A.N., Aliyev, S.G., Abdullaeva, G.N., Gurbanova, A.G. Quasibinary section of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 6–19. doi: 10.17223/24135542/27/1

## Введение

Тиостаннаты серебра являются перспективными неорганическими материалами, обладающими функциональными электрофизическими свойствами [1–16]. В литературе имеются сведения об изученности боковых систем, составляющих квазитройную систему  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Авторы [17] установили существование трех соединений составов:  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ . Соединение  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  плавится конгруэнтно при 1 125 К и имеет две полиморфные формы. Переход высокотемпературной модификации в высокотемпературную осуществляется при температуре 444 К [18]. Низкотемпературная модификация  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  относится к ромбической структуре (пространственная группа  $\text{Pmn}2_1$ ) с параметрами решетки:  $a = 15,298$ ,  $b = 7,548$ ,  $c = 10,699 \text{ \AA}$  [19]. Высокотемпературная модификация  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  характеризуется кубической структурой (пространственная группа  $\text{F-}43\text{m}$ ,  $a = 10,850 \text{ \AA}$ ) [20].

Авторами [21] также были изучены системы  $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ . Они определили, что в системах образуются соединения составов  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ .

При исследовании системы  $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$  в лабораторных условиях [22, 23] получено соединение  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , встречающееся в природе в виде минерала пираргирит. По данным [23], этот разрез квазибинарный и образует два конгруэнтно-плавящихся соединения –  $\text{AgSbS}_2$  и  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Последнее кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами  $a = b = c = 7,092 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 101,077^\circ$  [24].

Соединение  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  имеет низкотемпературную-моноклинную ( $\alpha$ , пиростильпнит) и высокотемпературную-тригональную модификации ( $\beta$ , пираргирит) [25]. Из обширного рентгеновского исследования [25] синтетического  $\beta$  и природного  $\alpha$  образцов следует, что  $\alpha$  и  $\beta$  полиморфны. Температура фазового превращения ( $192 \pm 5$ ) $^\circ\text{C}$ . Температура плавления синтетических образцов  $\beta$  – 486 $^\circ\text{C}$  [26], 487 $^\circ\text{C}$  [27] и 473 $^\circ\text{C}$  [28]. Приведенные параметры решетки  $\beta$ - $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  ( $a = 1,1058 \text{ нм}$ ,  $b = 0,8698 \text{ нм}$ ) взяты из рентгеновского

исследования монокристаллов [28] и находятся в хорошем согласии с данными [29]. Структура  $\alpha\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$  с параметрами решетки ( $a = 0,684$  нм,  $b = 1,584$  нм,  $c = 0,624$  нм,  $\beta = 117.25^\circ$ ) была определена в работе [30] с помощью монокристалльной съемки природных образцов.

Авторы [31] определили, что разрез  $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$  является квазибинарным сечением тройной системы  $\text{Sn--Sb--S}$  и при стехиометрическом отношении компонентов образуется соединение  $\text{SnSb}_2\text{S}_5$ , плавящееся инконгруэнтно при 735 К.

В связи с поиском новых перспективных материалов на основе халькогенидов серебра целью данной работы является исследование квазибинарного разреза  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  четырехкомпонентной системы  $\text{Ag--Sn--Sb--S}$ .

### **Экспериментальная часть**

При синтезе использованы элементы по меньшей мере 99,99 мас. % чистоты. Синтез с участием легколетучего компонента, в данном случае серы, проводился визуально-комбинированным методом [32]. Сплавы синтезировались из лигатур ампульным методом в вертикальной печи. Максимальная температура синтеза сплавов 1 140 К. Синтез продолжался 3 ч с применением механической мешалки при медленном охлаждении. Отжиг сплавов системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  проводили в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500–700 К в течение 300 ч. Отожженные образцы закаляли в холодной воде [33–35]. Взаимодействие в системах  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (Ni-фильтр).

ДТА сплавов системы проводили на приборе НТР-73 со скоростью нагревания  $10^\circ/\text{мин}$ . Использовали калибровочные хромель-алюмелевые термодпары, эталоном служил  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3–8 вес. %) +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,02–0,5 вес. %) + конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , время травления – 20 с. МСА сплавов систем исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах.

Фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  построена экспериментальными методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости и плотности) с привлечением термодинамических расчетов.

### **Результаты и обсуждение**

Для изучения фазового равновесия в разрезе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$  синтезировали 12 образцов различных составов (табл. 1).

Из данных ДТА видно, что взаимодействие между соединениями  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  носит несложный характер. На кривых нагревания и охлаждения

имеется по два термических эффекта. Исследование микроструктуры сплавов системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$  показало, что все они двухфазные, за исключением сплавов вблизи исходных компонентов (0–17 и 93–100 мол. %  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), которые являются твердыми растворами.

Таблица 1

Состав, результаты ДТА, плотности и микроструктуры сплавов системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$

Состав, мол%		Термические эффекты, К	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Фазовый состав
$\text{Ag}_8\text{SnS}_6$	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$			
100	0,00	1 125	6,28	$\alpha$ ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ )
90	10	950; 1 100	6,23	$\alpha$
80	20	720; 1 060	6,18	$\alpha + \beta$
70	30	650; 1 020	6,13	$\alpha + \beta$
60	40	650; 960	6,08	$\alpha + \beta$
50	50	650; 905	6,03	$\alpha + \beta$
40	60	650; 820	5,98	$\alpha + \beta$
30	70	650; 785	5,94	$\alpha + \beta$
25	75	650 (эвтектика)	5,92	$\alpha + \beta$
20	80	650; 680	5,89	$\alpha + \beta$
10	90	650; 720	5,84	$\alpha + \beta$
0,00	100	760	5,80	$\beta$ ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ )

Результаты РФА сплавов исследуемой системы согласуются с данным МСА, ДТА и подтверждают существование твердых растворов на основе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Учитывая результаты МСА, ДТА, РФА и плотности, мы построили фазовую диаграмму системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$  (рис. 1).

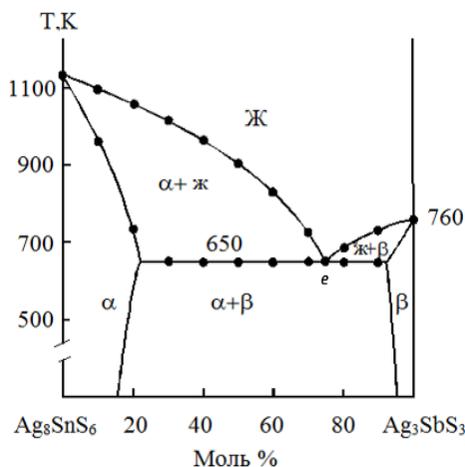
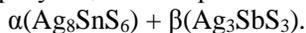


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$

Установлено, что система является квазибинарной, ее диаграмма состояния относится к эвтектическому типу. Ликвидус системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$

состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , пересекающихся в точке  $e$ , характеризующей неинвариантное равновесие:



Координаты эвтектической точки  $e$ : состав 25 мол. %  $Ag_8SnS_6$ , температура 650 К.

По данным МСА и рентгенофазового анализа, область твердых растворов на основе  $Ag_8SnS_6$  17 мол. %  $Ag_3SbS_3$  при эвтектической температуре (650 К) до 20 мол. %  $Ag_3SbS_3$ . Параметры кристаллической решетки твердых растворов изменяются в пределах:  $a = 15,298$ – $15,315$ ,  $b = 7,548$ – $7,567$ ,  $c = 10,699$ – $10,716$  Å (табл. 2). Область твердых растворов на основе  $Ag_3SbS_3$  – 7 мол.%  $Ag_8SnS_6$ . Как видно из табл. 2, с увеличением содержания  $Ag_3SbS_3$  параметры ромбической решетки и область твердых растворов на основе  $Ag_8SnS_6$  увеличиваются.

Таблица 2

**Параметры кристаллической решетки твердых растворов на основе  $Ag_8SnS_6$  в системе  $Ag_8SnS_6$ – $Ag_3SbS_3$**

Состав, мол. % $Ag_3SbS_3$	Параметры решетки, Å	Пр. гр	Сингония
0	$a = 15,298; b = 7,548; c = 10,699$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая
2	$a = 15,299; b = 7,549; c = 10,701$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая
4	$a = 15,302; b = 7,552; c = 10,703$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая
6	$a = 15,304; b = 7,555; c = 10,705$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая
8	$a = 15,307; b = 7,557; c = 10,706$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая
10	$a = 15,309; b = 7,560; c = 10,708$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая
12	$a = 15,311; b = 7,563; c = 10,711$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая
16	$a = 15,315; b = 7,567; c = 10,716$	Pmn2 <sub>1</sub>	Ромбическая

Современная электронная и космическая техника широко использует материалы со свойствами, которыми могут обладать только вещества, полученные из газовой фазы с участием химических транспортных реакций (ХТР). Поэтому после уточнения химического взаимодействия между компонентами в системе  $(Ag_8SnS_6)_{1-x}(Ag_3SbS_3)_x$  мы приступили к получению монокристаллов из области твердых растворов на основе  $Ag_8SnS_6$  из газовой фазы методом ХТР. Для этого приготовили кварцевые ампулы длиной 18–20 см, диаметром 1,5 см. Поликристалл поместили в кварцевую ампулу, вакуумированную до 0,133 Па и запаяли. Затем ампулу в вакуумированном состоянии помещали в горизонтальную двухсекционную печь. Постоянство температуры поддерживали включением в электрическую схему лабораторных трансформаторов и стабилизаторов напряжения. Измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для выбора оптимального температурного режима было приготовлено двадцать ампул с веществами, которые погружали в печь для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе  $Ag_8SnS_6$  методом ХТР.

Установлено, что наилучший температурный режим для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе  $Ag_8SnS_6$  из газовой фазы – от 900 ( $T_1$ ) до 1 000 К ( $T_2$ ) –, концентрация  $J_2 \sim 5$  мг/см<sup>3</sup>, продолжи-

тельность опыта 85 ч. Транспорт веществ в печи происходит в направлении к более холодной части ампулы.

Таблица 3

**Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$**

Состав монокристалла	$T, \text{K}$		Носитель $\sim 5 \text{ мг/см}^3$	Продолжительность, ч	Размер монокристаллов, $\text{мм}^3$
	$T_1, \text{K}$	$T_2, \text{K}$			
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,997}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,003}$	900	1 000	$\text{J}_2$	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,994}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,006}$	900	1 000	$\text{J}_2$	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,991}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,009}$	900	1 000	$\text{J}_2$	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,988}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,012}$	900	1 000	$\text{J}_2$	85	$2 \times 3 \times 0,5$
$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_{0,985}(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)_{0,015}$	900	1 000	$\text{J}_2$	85	$2 \times 3 \times 0,5$

В табл. 3 приведен режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

**Термодинамические расчеты**

Границы твердых растворов на основе  $\alpha$  ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) и  $\beta$  ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) уточняли с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса. Соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  существенно отличаются по составу и кристаллографическим данным [19, 24]. Поэтому для термодинамических расчетов использовали модифицированный вариант модели регулярных растворов, учитывающий зависимость параметра смешения от состава и температуры по уравнению, которое успешно апробировано в [36–40]:

$$\Delta G_T^0 = [a + b(1-x)^2](1-x)x + RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое представляет энтальпию смешения твердых растворов в рамках асимметричного варианта модели регулярных растворов, второе – конфигурационную энтропию смешения твердых растворов в рамках модели немолекулярных соединений [41]. Результаты расчета по уравнению (1) применительно к системам  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ – $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  приведены на рис. 2.

Термодинамический анализ позволил уточнить границы твердых растворов в зависимости от температуры в фазовой диаграмме (см. рис. 1), исходя из того, что свободная энергия гетерогенной смеси  $\alpha + \beta$  значительно меньше свободной энергии образования твердых растворов в рассматриваемой концентрационной области (см. рис. 2). Аналитические зависимости свободной энергии смешения Гиббса от состава для твердых растворов  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ – $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  в подписях к рис. 2 приведены в виде, в который используются в компьютерной программе. Расчеты выполнены с помощью программы OriginLab 2018.

Твердые растворы, подвергающиеся газотранспортному процессу, кристаллизуются из жидкой фазы. Поэтому мы проанализировали взаимосвязь между координатами равновесных фаз и кинетических параметров кристаллизации. Если молярная доля компонента в жидкой фазе на поверхности раздела жидкость–твердая фаза равна  $x_i^l$ , то скорость, с которой

вещество оставляет жидкость и переходит в твердую фазу, будет  $v_i^l = k_i^l x_i^l$ , а скорость процесса перехода из твердой фазы в жидкую составит  $v_i^s = k_i^s x_i^s$  [28]. В условиях равенства  $k_i^l x_i^l = k_i^s x_i^s$ . Из этого соотношения следует

$$\eta = x_i^l / x_i^s = k_i^s / k_i^l \quad (2)$$

$x_i^l$  и  $x_i^s$  – мольные доли  $Ag_3SbS_3$  в равновесных жидком и твердом растворах  $Ag_8SnS_6-Ag_3SbS_3$  соответственно;  $k_i^l$  – константа скорости перехода вещества  $i$  из жидкой фазы в твердую;  $k_i^s$  – константа скорости перехода вещества  $i$  из твердой фазы в жидкую;  $\eta$  – коэффициент распределения этого компонента в равновесных жидкой и твердой фазах.

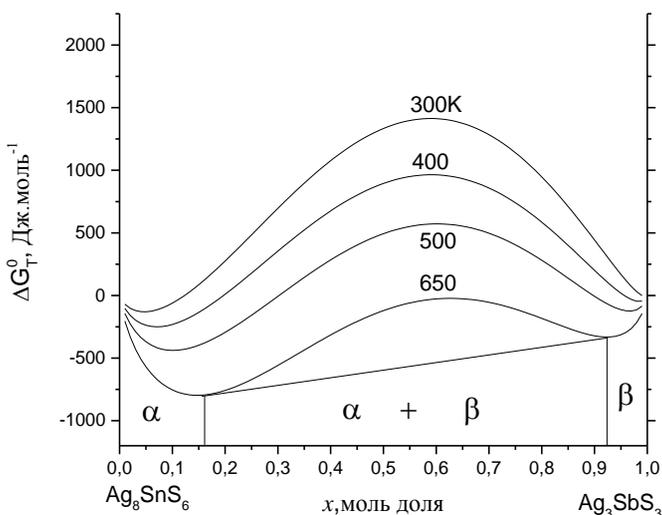


Рис. 2. Зависимости свободной энергии смешения Гиббса сплавов  $(Ag_8SnS_6)_{1-x}(Ag_3SbS_3)_x$  от состава при температурах (К) 300 (1), 400 (2), 500 (3), 650(4):

1:  $(14000-7000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*300*x*\ln(x)+8.314*300*(1-x)*\ln(1-x)$

2:  $(14300-6000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*400*x*\ln(x)+8.314*400*(1-x)*\ln(1-x)$

3:  $(15000-6000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*500*x*\ln(x)+8.314*500*(1-x)*\ln(1-x)$

4:  $(16000-6000*(1-x)^2)*(1-x)*x+8.314*650*x*\ln(x)+8.314*650*(1-x)*\ln(1-x)$

Следует отметить, что по фазовой диаграмме можно определить не абсолютные значения констант скоростей, а их отношение, выраженное через коэффициент распределения. Расчеты на основе координат фазовой диаграммы показали, что значения коэффициента распределения вещества  $i$  в равновесных жидких и твердых растворах изменялись в пределах  $\eta = 1,05-1,15$ .

Следовательно, константы скоростей перехода вещества из жидкой фазы в твердую фазу и из твердой фазы в жидкую соизмеримы, что обосновывает использование метода выращивания монокристаллов твердых растворов  $(1-x)Ag_8SnS_6-(x)Ag_3SbS_3$ .

## Выводы

1. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) с использованием термодинамических расчетов построена  $T$ - $x$  фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Установлено, что разрез  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  относится к простому эвтектическому типу с координатами эвтектической точки: 25 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и 650 К. Установлено образование узких областей твердых растворов на основе исходных компонентов.

2. Границы твердых растворов при 300 К соответствуют 17 мол. %  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (со стороны  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) и 7 мол. %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  (со стороны  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ). Для определения границ твердых растворов на основе  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , различающихся по составу и кристаллографическим данным, использован асимметричный вариант модели регулярных растворов. Для выбора состава твердых растворов и определения условий выращивания монокристаллов использовано уравнение, связывающее координаты фазовой диаграммы и кинетические параметры кристаллизации. Выявлено, что константы скоростей перехода вещества из жидкой фазы в твердую фазу и из твердой фазы в жидкую соизмеримы, что обосновывает использование метода выращивания монокристаллов твердых растворов  $(1-x)\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $(x)\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

## Список источников

1. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Abishev V.T. Ternary chalcogenides based on copper and silver. BSU Publ., 1993. 342 p.
2. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of the Ag-Zn-Sn-S quaternary photoelectrodes using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 558. P. 289–293. doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.046
3. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
4. Bin Li, Yi Xie, Jiaying Huang, Huilan Su, Yitai Qian. Synthesis and Characterization of Ternary Chalcogenides  $\text{Ag}_3\text{SnE}_6$  (E S, Se) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 149. P. 338–340. doi: 10.1006/jssc.1999.8537
5. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of chemical bath synthesized ternary  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{SnS}_2$  thin films as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 275. P. 750–759. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.045
6. Almessiere M.A., Al-Otaibi A.L., Ben Assaker I., Ghrib T., Chtourou R. Electrodeposited and characterization of Ag-Sn-S semiconductor thin films // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 40. P. 267–275. doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.003
7. Mykolaychuk O.G., Moroz N.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.E. Electrical Conductivity of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ - $\text{AgBr}$  Alloys // *J. Inorganic Materials*. 2010. Vol. 46, № 7. P. 707–710. doi: 10.1134/S0020168510070034
8. Parasyuk O.V., Chyhrij S.I., Bozhko V.V., Piskach L.V. Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{HgS}$ - $\text{SnS}_2$  system and single crystal preparation, crystal structure, and properties of  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  // *J. Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 399. P. 32–37.
9. Belandria E., Fernandez B.J. Temperature dependence of the optical absorption of the ternary compound  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  // *Jpn. J. App. Phys.* 2000. Vol. 39. P. 293–295.
10. Ghrib T., Al-Otaibi A.L., Almessiere M.A., Ben Assaker I., Chtourou R. High Thermoelectric Figure of Merit of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  Component Prepared by Electrodeposition Technique // *Chin. Phys. Lett.* 2015. Vol. 32, № 12. Art. 127402.

11. Liangzheng Zhu, Yafeng Xu, Haiying Zheng, Guozhen Liu, Xiaoxiao Xu, Xu Pan, Songyuan Dai. Application of facile solution-processed ternary sulfide  $Ag_3SnS_6$  as light absorber in thin film solar cells // *Sci China Mater* 2018. Vol. 61, № 12. P. 1549–1556. doi: 10.1007/s40843-018-9272-3
12. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the  $Ag_2S$ – $Ag_8GeS_6$ – $Ag_3SnS_6$  system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
13. Huseynov G.M., Imanov H.A., Cafali M.M., Ibrahimova L.N. Investigation of synthesis and thermodynamic properties of silver thioostannates in water and ethylen glycol condition // *European Journal of Natural History*. 2018. Vol. 4. P. 17–22.
14. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G.  $AgSbS_2$  and  $Ag_3SbS_3$  absorber materials for photovoltaic applications // *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 181. P. 415–421. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077
15. Ruonan Yin, Cong Hu, Binghua Lei, Shilie Pan, Zhihua Yang. Lone Pair Effects on Ternary Infrared Nonlinear Optical Materials // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21 (9). P. 5142–5147. doi: 10.1039/C8CP07894G
16. Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic, Ming-Way Lee.  $Ag_3SnS_6$ : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap // *RSC Adv*. 2018. № 8. P. 39470–39476. doi: 10.1039/c8ra08734b
17. Kokhan O.P. The Interactions in  $Ag_2X$ – $BIVX_2$  ( $BIV = Si, Ge, Sn; X = S, Se$ ) Systems and the Properties of Compounds : Doctoral Thesis. Uzhgorod, 1996.
18. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the  $Ag_2S$ – $SnS_2$  pseudo binaryjoin // *Neues Jahrb. Mineral, Abh.* 1989. Vol. 160. P. 33–36.
19. Wang N. New data for  $Ag_3SnS_6$  (canfeildite) and  $Ag_8GeS_6$  (argyrodite) // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1978. P. 269–272.
20. Gorochov O. Les composés  $Ag_8MX_6$  ( $M = Si, Ge, Sn$  et  $X = S, Se, Te$ ) // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. № 6. P. 2263–2275.
21. Kitazawa H., Kitakeze A., Sugaki A. Phase relation on the  $Ag$ – $Sn$ – $S$  system // *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*. 1985. № 19.
22. Ковалева И.С., Попова Л.Д., Гендлер Ф.М., Лужная Н.П. Области существования прустита и пираргирита в тройных системах // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1970. № 6 (7). С. 1345–1346.
23. Keighin C.W., Honea R.M. The System  $Ag$ – $Sb$ – $S$  from 600°C to 200°C // *Mineralium Deposita*. 1969. № 4. P. 153–171.
24. Pyrostilpnite  $Ag_3SbS_3$  // 2001–2005 Mineral Data Publishing, version 1. URL: materialsproject.org/materials/mp-4515
25. Chang L.L.Y. Chang Dimorphic relations in  $Ag_3SbS_3$  // *Amer. Mineral.* 1963. Vol. 48. P. 429–432.
26. Hall H.T. The systems  $Ag$ – $Sb$ – $S$ ,  $Ag$ – $As$ – $S$ , and  $Ag$ – $Bi$ – $S$ : Phase relations and mineralogical significance : Ph.D. thesis. Brown University, 1966. 172 p.
27. Попова Л.Д., Воинова Л.Г., Лужная Н.П., Ковалева И.С., Базакуца В.А. О некоторых свойствах синтетического пираргирита  $Ag_3SbS_3$  // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1971. № 7. P. 317–318.
28. Golovey M.I., Gurzan M.I., Olexeyuk I.D., Rez I.S., Voroshilov Yu.V., Roman I.Yu. Preparation and Some Physical-Chemical Properties of Synthetic Pyrrargyrite Single Crystals // *Krist. Tech.* 1973. № 8. P. 453–456.
29. Буцко Н.И. Исследования некоторых свойств сурьмяного сульфида серебра // *Украинский физический журнал*. 1964. № 9. С. 686–688.
30. Kutoglu A. The Structure of Pyrostilpnite (Feuerblende),  $Ag_3SbS_3$  // *N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatsh.* 1968. № 10. P. 145–160.
31. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А. Исследование тройной системы  $Sn$ – $Sb$ – $S$  по разрезу  $SnS_2$ – $Sb_2S_3$  // *ДАН АзССР*. 1987. № 1. С. 27–31.

32. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н., Сафаров М.Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера // Журнал неорганических материалов. 1967. Т. 3, № 3. С. 479–484.
33. Рзагулуев В.А., Керимли О.Ш., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Алиев О.М. Фазовые равновесия в системах  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21, № 4. С. 544–551. doi: 10.17308/kcmf.2019.21/2365
34. Мамедов Ш.Г. Исследование квазитройной системы  $\text{FeS--Ga}_2\text{S}_3\text{--Ag}_2\text{S}$  по разрезу  $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{--AgGaS}_2$  // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22, № 2. Р. 232–237. doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2835
35. Исмаилова Р.А., Алиев С.Г., Абдуллаева Г.Н., Гурбанова А.Г., Садыгова М.Ю., Мамедов Ш.Г. Квазибинарный разрез  $\text{AgGaS}_2\text{--AgSbS}_2$  // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, вып. 10. С. 11–16.
36. Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S., Babanly M.B. Phase Boundaries of the  $(\text{YbTe})_x(\text{PbTe})_{1-x}$  and  $(\text{YbTe})_x(\text{SnTe})_{1-x}$  Solid Solution Series // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52, № 6. P. 543–545. doi: 10.1134/S002016851606008X
37. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition-and Temperature-Dependent Thermodynamic Properties of the Cd, Ge||Se, Te System, Containing  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  Solid Solutions // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52, № 9. P. 876–885. DOI: 10.1134/S0020168516090016
38. Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Ibragimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M.B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Ge–Se System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Т. 62, № 9. P. 1223–1233. doi: 10.1134/S0036023617090182
39. Gurbanov G.R., Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B., Mamedov A. The  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4\text{--Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$  Section of the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--Bi}_2\text{Se}_3$  Quasi-Ternary System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62, № 12. P. 1659–1664. doi: 10.1134/S0036023617120099
40. Полупроводники / под ред. Н.Б. Хеннея; пер. с англ. под ред. Б.Ф. Ормонта. М. : Изд-во иностр. лит., 1962. 667 с.
41. Мамедов А.Н. Термодинамика систем с немолекулярными соединениями: расчет и аппроксимация термодинамических функций и фазовых диаграмм. LAP, 2015. 124 с.

## References

1. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Abishev V.T. Ternary chalcogenides based on copper and silver. BSU Publ. 1993. 342 p.
2. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of the Ag–Zn–Sn–S quaternary photoelectrodes using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications. *Thin Solid Films*. 2014. V. 558. P.289–293. doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.046
3. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the  $\text{Ag}_2\text{S--Ag}_8\text{GeS}_6\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
4. Bin Li, Yi Xie, Jiaying Huang, Huilan Su, Yitai Qian. Synthesis and Characterization of Ternary Chalcogenides  $\text{Ag}_8\text{SnE}_6$  (E S, Se). *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. V. 149. P. 338–340. doi: 10.1006/jssc.1999.8537
5. Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng. Preparation of chemical bath synthesized ternary  $\text{Ag}_x\text{SneS}$  thin films as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell. *Journal of Power Sources*. 2015. V. 275. P. 750–759. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.045
6. Almessiere M.A., Al-Otaibi A.L., Ben Assaker I., Ghrib T., Chtourou R. Electrodeposited and characterization of Ag–Sn–S semiconductor thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. V. 40. P. 267–275. doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.003
7. Mykolaychuk O.G., Moroz N.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.E. Electrical Conductivity of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_2\text{SnS}_3\text{--AgBr}$  Alloys. *J. Inorganic Materials*. 2010. V. 46. № 7. P. 707–710. doi: 10.1134/S0020168510070034

8. Parasyuk O.V., Chyhurij S.I., Bozhko V.V., Piskach L.V. Phase diagram of the Ag<sub>2</sub>S–HgS–SnS<sub>2</sub> system and single crystal preparation, crystal structure, and properties of Ag<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>. *J. Alloys and Compounds*. 2005. V. 399. P. 32–37.
9. Belandria E., Fernandez B.J. Temperature dependence of the optical absorption of the ternary compound Ag<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. *Jpn. J. App. Phys.* 2000. V. 39. P. 293–295.
10. Ghrib T., Al-Otaibi A.L., Almessiere M.A., Ben Assaker I., Chtourou R. High Thermoelectric Figure of Merit of Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> Component Prepared by Electrodeposition Technique. *Chin. Phys. Lett.* 2015. V. 32. № 12. 127402.
11. Liangzheng Zhu, Yafeng Xu, Haiying Zheng, Guozhen Liu, Xiaoxiao Xu, Xu Pan, Songyuan Dai. Application of facile solution-processed ternary sulfide Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> as light absorber in thin film solar cells. *Sci China Mater.* 2018. V. 61. № 12. P. 1549–1556. doi: 10.1007/s40843-018-9272-3
12. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the Ag<sub>2</sub>S–Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>–Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> system. *Journal of Alloys and Compounds* 2014. V.611. P.395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
13. Huseynov G.M., Imanov H.A., Cafali M.M., Ibrahimova L.N. Investigation of synthesis and thermodynamic properties of silver thioannates in water and ethylen glycol condition. *European journal of natural history*. 2018. V. 4. P. 17–22.
14. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G. AgSbS<sub>2</sub> and Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> absorber materials for photovoltaic applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. V. 181. P. 415–421. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077
15. Ruonan Yin, Cong Hu, Binghua Lei, Shilie Pan, Zhihua Yang. Lone Pair Effects on Ternary Infrared Nonlinear Optical Materials // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21(9). P. 5142–5147. doi: 10.1039/C8CP07894G
16. Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic, Ming-Way Lee. Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>: a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap // *RSC Adv*. 2018. № 8. P. 39470–39476. doi: 10.1039/c8ra08734b
17. Kokhan O.P. The Interactions in Ag<sub>2</sub>X–BIVX<sub>2</sub> (BIV – Si, Ge, Sn; X – S, Se) Systems and the Properties of Compounds, Doctoral Thesis. Uzhgorod: Uzhgorod State Univ. 1996.
18. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the Ag<sub>2</sub>S–SnS<sub>2</sub> pseudo binaryjoin. *Neues Jahrb. mineral, Abh.* 1989. V. 160. P. 33–36.
19. Wang N. New data for Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> (canfeildite) and Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1978. P. 269–272.
20. Gorochov O. Les composés Ag<sub>8</sub>MX<sub>6</sub> (M = Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. № 6. P. 2263–2275.
21. Kitazawa H., Kitakeze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag–Sn–S system. *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*. 1985. № 19.
22. Kovaleva I.S., Popova L.D., Gendler F.M., Luzhnaya N.P. Areas of existence of proustite and pyrrargyrite in ternary systems. *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorganic materials*. 1970. V. 6. № 7. P. 1345–1346.
23. Keighin C.W., Honea R.M. The System Ag–Sb–S from 600°C to 200°C. *Mineralium Deposita*. 1969. № 4. P. 153–171.
24. Pyrostilpnite Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. 2001–2005 *Mineral Data Publishing, version 1*. URL: materialsproject.org/materials/mp-4515
25. Chang L.L.Y. Chang Dimorphic relations in Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. *Amer. Mineral.* 1963. V. 48. P. 429–432.
26. Hall H.T. The systems Ag–Sb–S, Ag–As–S, and Ag–Bi–S: Phase relations and mineralogical significance. Ph.D. thesis. Brown University. 1966. 172 p.
27. Popova L.D., Voinova L.G., Luzhnaya N.P., Kovaleva I.S., Bazakuts V.A. About some properties of synthetic pyrrargyrite Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. *Izvestiya AN SSSR, Inorganic materials*. 1971. № 7. P. 317–318.
28. Golovey M.I., Gurzan M.I., Olexeyuk I.D., Rez I.S., Voroshilov Yu.V., Roman I.Yu. Preparation and Some Physical-Chemical Properties of Synthetic Pyrrargyrite Single Crystals. *Krist. Tech.* 1973. № 8. P. 453–456.

29. Butsko N.I. Research on some properties of antimony silver sulfide. *Ukraine. physical journal*. 1964. № 9. P. 686–688.
30. Kutoglu A. The Structure of Pyrostilpnite (Feuerblende),  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatsh.* 1968. № 10. P. 145–160.
31. Rustamov P.G., Kurbanova R.D., Movsumzade A.A. Study of the Sn-Sb-S ternary system along the  $\text{SnS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  section. *DAN AzSSR*. 1987. № 1. P. 27–31.
32. Rustamov P.G., Mardahaev B.N., Safarov M.G. Study of the state diagram of the gallium-sulfur system. *J. Neorgan. Mat.* 1967. V. 3. № 3. P. 479–484.
33. Rzaguluev V.A., Kerimli O.Sh., Azhdarova D.S., Mammadov Sh.H., Aliev O.M. Phase equilibria in the  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ - $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  systems. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznyegranitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2019. V. 21. № 4. P. 544–551. doi: 10.17308/kcmf.2019.21/2365
34. Mammadov Sh.H. The study of the quasi-triple system  $\text{FeS}$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  by a  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$ - $\text{Ag-GaS}_2$  section. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020. V. 22. № 2. P. 232–237. doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2835
35. Ismailova R.A., Aliyev S.G., Abdullaeva G.N., Gurbanova A.G., Sadigova M.Yu., Mammadov Sh.H. Quasibinary section of  $\text{AgGaS}_2$ - $\text{AgSbS}_2$ . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J.Chem. & Chem. Tech.]*. 2020. V. 63. № 10. P. 11–16.
36. Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S., Babanly M.B. Phase Boundaries of the  $(\text{YbTe})_x(\text{PbTe})_{1-x}$  and  $(\text{YbTe})_x(\text{SnTe})_{1-x}$  Solid Solution Series. *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. № 6. P. 543–545. doi: 10.1134/S002016851606008X
37. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition- and Temperature-Dependent Thermodynamic Properties of the Cd, Ge||Se, Te System, Containing  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  Solid Solutions. *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. № 9. P. 876–885. doi: 10.1134/S0020168516090016
38. Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Ibragimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M.B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag-Ge-Se System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. T. 62. № 9. P. 1223–1233. doi: 10.1134/S0036023617090182
39. Gurbanov G.R., Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B., Mamedov A. The  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$ - $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$  Section of the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ - $\text{PbSe}$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Quasi-Ternary System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. V. 62. № 12. P. 1659–1664. doi: 10.1134/S0036023617120099
40. *Semiconductors* / ed. by N.B. Henney. Translation from English E.F. Ormont. Ed. IL, Moscow. 1962. 667 p.
41. Mamedov A.N. Thermodynamics of systems with non-molecular compounds: calculation and approximation of thermodynamic functions and phase diagrams. LAP, 2015. 124 p.

#### Сведения об авторах:

**Мамедов Шарафат Гаджиага оглы** – д-р PhD по химии, доцент, ст. науч. сотр., Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан. E-mail: azxim@mail.ru. ORCIDiD: 0000-0002-1624-7345

**Исмаилова Рена Авазага** – канд. хим. наук, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: renaismailova-10@mail.ru

**Мамедов Асиф Насиб оглы** – д-р хим. наук, профессор, руководитель лаборатории, Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан. E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

**Алиев Солтан Гашам** – канд. хим. наук, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: saltan.aliyev@asoi.edu.az

**Абдуллаева Гульнара Наил** – канд. хим. наук, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: gulnare-abdullayeva@rambler.ru

**Гурбанова Алмаз Гурбан** – Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан. E-mail: azxim@mail.ru

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

**Information about the authors:**

**Mammadov Sharafat H.** – PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M.F. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan. E-mail: azxim@mail.ru. ORCIDiD: 0000-0002-1624-7345

**Ismailova Rena A.** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: renaismailova-10@mail.ru

**Mammadov Asif N.** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, hand. lab., Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M.F. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan. E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

**Aliyev Soltan G.** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: saltan.aliyev@asoi.edu.az

**Abdullayeva Gulnara N.** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: gulnare-abdullayeva@rambler.ru

**Gurbanova Almaz G.** – Azerbaijan State University of Petroleum and Industry, Baku, Azerbaijan. E-mail: azxim@mail.ru

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

*Статья поступила в редакцию 11.03.2022; принята к публикации 09.09.2022*

*The article was submitted 11.03.2022; accepted for publication 09.09.2022*

Научная статья

УДК 66.01:378.22.014.256

doi: 10.17223/24135542/27/2

## **Химический инжиниринг и химические технологии: проектирование прикладной магистратуры ТГУ с международными партнерами**

**Ольга Юрьевна Смоленчук**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия, smolenchuk@gmail.com*

**Аннотация.** Новые тенденции в мировой экономике и производстве трактуют новые линии поведения для образовательного сектора, в том числе в отрасли химии (как в подготовке будущих специалистов, так и в области химического производства в целом). Цель данной работы – проанализировать существующие возможности в Томском государственном университете при подготовке специалистов-химиков с достаточными цифровыми компетенциями. Для этого был проведен мониторинг университетов и образовательных программ лидеров рейтинга QS с целью проектирования модели взаимодействия ТГУ с партнерами в сфере химического инжиниринга и химических технологий и трансформации профильных образовательных программ ТГУ. Первая задача состояла в том, чтобы проанализировать наиболее подходящие направления международного сотрудничества, исходя из уже налаженной коллаборации с партнерами ТГУ. Вторая задача заключалась в проведении мониторинга курсов по направлению «маркетинговые исследования в области химической технологии и “малотоннажной химии”». В качестве третьей задачи проанализирована модель «обучающей фабрики» и даны рекомендации для взаимодействия с корпоративными промышленными партнерами ТГУ при создании прикладной магистратуры. Представленный анализ явился результатом исследований автора во время работы в САЕ «Институт умных материалов и технологий» Томского государственного университета в 2018–2019 гг.

**Ключевые слова:** химические технологии, магистратура, Томский государственный университет, обучающая фабрика

**Для цитирования:** Смоленчук О.Ю. Химический инжиниринг и химические технологии: проектирование прикладной магистратуры ТГУ с международными партнерами // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 20–38. doi: 10.17223/24135542/27/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/27/2

## **Chemical Engineering and Chemical Technologies: Designing an Applied Master's Degree at Tomsk State University with International Partners**

**Olga Yu. Smolenchuk**

*National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, smolenchuk@gmail.com*

**Abstract.** New trends in the global economy and production interpret new lines of behavior for the educational sector, including a field of chemistry (both in the training of future specialists and in the area of chemical production in general). The purpose of this work is to analyze the existing opportunities at TSU in the training of chemists with sufficient digital competencies. For this purpose, universities and educational programs of the QS rating leaders were monitored to design a model of interaction between TSU and partners in the field of chemical engineering and chemical technologies and the transformation of specialized educational programs at TSU. The first task is to analyze the most appropriate areas of international cooperation based on the already established collaboration with TSU partners. The second task is to monitor courses in the direction of “marketing research in the field of chemical technology” and “low-tonnage chemistry”. As the third task, the model of the “learning factory” is analyzed and the recommendations are given for interaction with TSU's corporate and industrial partners while creating an applied master's degree. This presented analysis became the result of the author's research while working at the Strategic Academic Unit “Institute of Smart Materials and Technologies” of Tomsk State University in 2018-2019.

**Keywords:** chemical technology, master's degree, Tomsk State University, “learning factory”

**For citation:** Smolenchuk, O.Yu. Chemical Engineering and Chemical Technologies: Designing an Applied Master's Degree at Tomsk State University with International Partners // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 20–38. doi: 10.17223/24135542/27/2

### **Введение**

Новые тенденции в мировой экономике и производстве трактуют новые линии поведения для образовательного сектора, в том числе в отрасли химии (как в подготовке будущих специалистов, так и в области химического производства в целом). В 2019 г. больше половины российских предприятий химической отрасли (52%) приоритетным направлением развития назвали инвестиции в развитие персонала [1. С. 14]. В качестве ключевых навыков сотрудников отмечаются развитие цифровой грамотности, умения совмещать работу в программных продуктах и собственно химической специализации. При этом основными причинами, сдерживающими внедрение передовых технологий, названы недостаток финансирования предприятий (26%) и недостаточная квалификация персонала (17,5%) [Там же. С. 22].

Согласно отчету консалтинговой компании Делойт «Химическая промышленность 4.0. Развитие на основе использования инноваций в эпоху перемен» за 2017 г., «...важные задачи стратегического и структурного характера, стоящие перед химической промышленностью, могут быть решены в эпоху четвертой революции в химической отрасли (химическая промышленность 4.0) с помощью цифровой трансформации и экономики замкнутого цикла» [2. Р. 5]. В соответствии с данным положением авторы отчета определяют две большие категории, которые могут повлечь за собой изменения: первая категория относится к бизнес-моделям на основе цифровых процессов (обеспечение прозрачности и цифровизация бизнес-процессов, операционные модели на основе данных, бизнес-модели на основе цифровых процессов); вторая категория включает в себя экономику замкнутого цикла (проектирование / перепроектирование, обращение химических веществ при производстве товаров, повторная переработка, рекуперация энергии, устранение последствий загрязнений и снижение негативного воздействия на окружающую среду, удаление остаточных продуктов деятельности предприятий) [Ibid.].

Цель данной работы – проанализировать существующие возможности в Томском государственном университете при подготовке специалистов-химиков с достаточными цифровыми компетенциями. Для этого был проведен мониторинг университетов и образовательных программ лидеров рейтинга QS с целью проектирования модели взаимодействия ТГУ с партнерами в сфере химического инжиниринга и химических технологий и трансформации профильных образовательных программ ТГУ. Первая задача состояла в том, чтобы проанализировать наиболее подходящие направления международного сотрудничества, исходя из уже налаженной коллаборации с партнерами ТГУ. Вторая задача заключалась в проведении мониторинга курсов по направлению «маркетинговые исследования в области химической технологии и “малотоннажной химии”». В качестве третьей задачи проанализирована модель «обучающей фабрики» и даны рекомендации для взаимодействия с корпоративными индустриальными партнерами ТГУ при создании прикладной магистратуры.

Представленный анализ явился результатом исследований автора во время работы в САЕ «Институт умных материалов и технологий» Томского государственного университета в 2018–2019 гг. В последующем данное исследование может служить отправной точкой для сборки и реализации программ по направлению «химия» (специализация – «подготовка специалистов для предприятий нефтехимии и химической промышленности»).

### **1. Мониторинг для организации взаимодействия с действующими и новыми партнерами ТГУ (направление: химический инжиниринг и химические технологии)**

Для организации взаимодействия с действующими и новыми партнерами Томского университета были проведены мониторинг и оценка более 50 вузов, включая университеты Европы (32), Азии (13), Южной и Северной

Америки (3). Работа по оценке образовательных программ и модулей включала рассмотрение образовательных единиц (университетов и институтов) с учетом того, с какими учебными заведениями высшего образования у Томского государственного университета уже существуют партнерские взаимоотношения и / или осуществляются программы студенческого, академического обмена, а также тех вузов, которые в настоящее время занимают высокие места в различных рейтингах по химическому инжинирингу (QS, Times Higher Education Ranking<sup>1</sup>). При анализе также учитывалось, насколько сам университет / институт интегрирован в международное образовательное, научное и академическое пространство (таблица).

Среди европейских стран необходимо выделить голландское направление. Для основы сборки модулей по химическому инжинирингу можно учитывать опыт образовательных траекторий магистерских программ, предлагаемых голландскими университетами. Ключевыми факторами для рассмотрения являются следующие:

1. Нидерланды занимают лидирующее место среди европейских стран по предложению магистерских программ на английском языке – более 2 100 программ (в стране, где английский язык не является официальным).

2. Химическая промышленность носит экспортный характер, среди приоритетных научных исследований химия также занимает одно из первых мест.

3. Четыре голландских университета имеют высокие рейтинги по химическому инжинирингу (Технологический университет Дельфта (QS = 17), Университет Эйндховена (QS = 51–100), Университет Твенте (QS = 101–150), Университет Гронингена (QS = 101–150), а также осуществляют магистерские программы по химическому инжинирингу на английском языке.

4. Различные курсы по направлению «химия» Лейденского университета могут рассматриваться как базовые. В рамках модулей по «Большим данным» (Big Data) и «Науке о данных» (Data Science) может использоваться опыт Университета Маастрихта. Исследователи и представители профессорско-преподавательского сообщества ТГУ (в том числе рамках САЕ «Институт умных материалов и технологий») получили необходимые компетенции и прошли научные и практические стажировки в Нидерландах; необходимо учитывать предыдущую образовательную и научно-академическую коллаборацию.

5. Деятельность кластера Brightlands Chemelot Campus 2<sup>2</sup> (Провинция Лимбург) может служить примером сотрудничества университета со стартапами молодых ученых и практиков в области химического инжиниринга.

6. Проблемно-ориентированный подход в обучении (problem-based learning) и подход, основанный на исследованиях (research-based learning).

---

<sup>1</sup> Рейтинги QS и Times Higher Education Ranking рассмотрены за 2018 г. В скобка приведен рейтинг QS по химическому инжинирингу по указанным в статье университетам.

<sup>2</sup> Кластер Brightlands Chemelot Campus предлагает современную научно-исследовательскую и производственную инфраструктуру, обучение на кампусе и научную поддержку бизнеса, венчурный капитал и услуги по развитию бизнеса. Партнерами в области образования являются Университет Маастрихта и Университет прикладных наук.

**Оценка и мониторинг университетов  
(направление: химический инжиниринг)**

Европа (32 университета)	Азия (16 университетов)	Южная и Северная Америка (3 университета)
Австрия (1): Университет Граца	Малайзия (3): Университет Малайи, Научный Университет Малайзии, Университет Куала-Лумпур	США (2): Университет Сэнт Клауд, Университет штата Аризона
Германия (6): Университет прикладных наук Анхальта, Университет Гумбольдта, Университет Бамберга, Университет Дуйсбург-Эссен, Дегендорфская высшая техническая школа, Технологический институт Карлсруэ		Бразилия (1): Университет Сан-Паоло
Франция (6): Университет Руана, Университет Лилля, Экс-Марсельский университет, Высшая национальная школа передовых технологий, Высшая школа промышленной физики и химии города Париж (ChimieParisTech), Политехническая школа	Китай (9): Шэньянский технологический университет, Цзилинский университет, Пекинский университет, Университет Цинхуа, Шанхайский университет Цзяо Тонг, Научно-технический университет Китая, Нанкинский университет, Чжэцзянский Университет, Фуданьский университет	
Великобритания (3): Университет Суссекса, Университет Голдсмит, Университет Эдинбурга	Индия (2): Индийский технологический институт Бомбея, Индийский технологический институт Мадраса	
Нидерланды (6): Лейденский университет, Университет Маастрихта, Институт прикладных наук Саксион, Университет Вагенингена, Дельфтский Технологический университет, Университет Твенте, Университет Эйндховена		
Италия (7): Университет Пизы, Университет Вероны, Университет Сьены, Университет Турина, Университет Флоренции, Университет Сапиенсы, Неаполитанский университет им. Фридриха II		
Финляндия (1): Университет «Академия Або»		

Если рассматривать вузы Великобритании, то целые курсы Химической школы (Университет Эдинбурга, Великобритания, QS = 51–100) могут быть встроены в образовательный комплекс.

Среди европейских вузов необходимо выделить также университеты Франции: Высшую школу промышленной физики и химии города Париж, Политехническую школу (QS = 151–200), – с данными университетами уже осуществляется программа двойной магистратуры). Экс-Марсельский университет (Франция) входит в консорциум университетов Италии (Университет Рима «Тор Вергата») и Польши (Вроцлавский университет науки и технологий), на базе которых реализуется магистерская программа Эразмус+ по химическому наноинжинирингу [3].

Особое внимание заслуживает университет Финляндии «Академия Або». В 2018 г. на базе университета была запущена новая международная магистерская программа в области устойчивого химического и технологического инжиниринга (на английском языке) [4].

Среди вузов Германии нужно отметить Технологический институт Карлсруэ (QS = 51–100). Научно-исследовательская деятельность факультета химического инжиниринга и переработки сосредоточена на трех основных темах: технология обработки материалов, био- и пищевые технологии, а также энергетика и экология. В университете Гумбольдта (Германия) нет отдельной образовательной программы по химическому инжинирингу, но сильна исследовательская школа.

В вузах Италии отсутствует программа по химическому инжинирингу на английском языке, но сильна научно-исследовательская база, например в Университете Рима Сапиенсы (QS = 101–150).

Почти все вышеназванные университеты в своих магистерских программах огромное внимание уделяют практической составляющей и наличию обязательной стажировки на предприятии / организации.

Исследователи и профессора из Университета Штата Аризона, США (QS = 151–200) несколько раз принимали участие в научно-академических и образовательных мероприятиях ТГУ.

С развитием общей конъюнктуры сотрудничества на азиатское направление нужно отметить вузы Малайзии, в том числе Научный университет Малайзии (QS = 42), с которым уже установлено научное взаимодействие. Делегация данного университета посещала ТГУ с официальным визитом в 2015 г. Научный университет Малайзии предлагает магистерскую программу и программу PhD по химическому инжинирингу на английском языке [5]. В Университете Малайи (QS = 42) осуществляется международная бакалаврская программа [6]. Одним из следующих шагов после совместных исследований в области гетерогенного катализа и полимерной химии Лаборатории каталитических исследований (ЛКИ) ТГУ и Исследовательского центра нанотехнологий и катализа NANOCAT Университета Малайи могут стать стажировки студентов / слушателей.

На основе проведенного анализа курсов и программ вузов Китая можно сделать вывод: китайские университеты – партнеры ТГУ обладают крайне

низким уровнем открытости. Ни один из партнеров не публикует информацию о читаемых (т.е. уже разработанных) на английском языке курсах по химии, данные исследователей и лекторов. Поэтому установление коллаборации по химическому инжинирингу с китайскими вузами имеет существенные препятствия и может стать вызовом.

Для укрепления диалога в рамках научно-образовательного партнерства БРИКС рекомендуется пригласить в качестве экспертов исследователей по химическому инжинирингу из Университета Сан-Паоло (QS = 51–100), Индийского технологического института Бомбея (QS = 51–100), Индийского технологического университета Мадраса (QS = 101–150). Одна из старейших школ по химическому инжинирингу в университете Сан-Паоло (бакалавриат по данной специальности был введен в 1925 г.) имеет аспирантуру по химическому инжинирингу на уровне магистратуры и докторантуры; среди тем исследований выделяются электрохимия и коррозия, тепловое и механическое разделение, системный инжиниринг в процессах, инжиниринг биопроцессов. Индийский технологический институт Бомбея также имеет программы магистратуры и докторантуры по химическому инжинирингу и в своей научно-исследовательской деятельности специализируется на биотехнологиях и инжиниринге биосистем, катализе и инжиниринге реакции, исследованиях в области коллоидных систем и поверхностных межфазных явлений, материаловедении, инжиниринге технологических систем.

## **2. Мониторинг курсов «маркетинговые исследования в области химической технологии и “малотоннажной химии”»**

Вторая часть работы связана с проведением мониторинга курсов по теме «маркетинговые исследования в области химической технологии и “малотоннажной химии”». Как и в первом случае, проведен анализ университетов Европы и Азии, включая образовательные учреждения, с которыми у Томского государственного университета не существует договоренностей на основе заключенных соглашений о сотрудничестве или меморандумов о взаимопонимании. Были выделены департаменты, школы, исследовательские группы и отдельные ученые, занимающиеся вопросами химических технологий. В качестве источников информации использовались сайты рассматриваемых университетов.

Необходимо отметить, что на декабрь 2018 г. – февраль 2019 г. отдельных курсов или магистратуры по направлению «Маркетинговые исследования в области химической технологии и “малотоннажной химии”» не выявлено. Но существовала программа «Мастер делового администрирования в области химии, продажи и управления маркетингом» в индийском университете Дживайи (г. Гвалиор).

В дальнейшем поиск и анализ производились в рамках междисциплинарного подхода, на стыке химических технологий, экономики и процессинга в целом. Школа химических наук университета Эдинбурга (QS = 51–100)

предлагает курс «Управление проектами» на базе программного обеспечения «Аспен» (преподаватель – доктор Симон Смит) в рамках бакалавриата по химическому инжинирингу [7]. Курс рассматривает принципы в управлении инженерным проектом с упором на гражданское и строительное машиностроение. Он включает в себя оценку жизненного цикла проекта, стороны-участники, планирование, мониторинг, управление командой, стратегию, подбор подрядчиков и управление контрактами. При этом курс, в основном ориентированный на студентов в сфере гражданского строительства, доступен для широкого круга других инженерных дисциплин, например таких, как химическое и машиностроение.

В Дельфтском технологическом университете (Нидерланды; QS = 17) под руководством доктора А.Б. де Хаана и доктора Г.М.Н. Меестерса читается курс «Проектирование продукта и процессов» [8] и предлагается пост-вузовская программа сроком на два года «Проектирование продукции химической промышленности» (язык курса: английский) [9] с возможностью стажировки на предприятии. В рамках магистратуры по химическому инжинирингу существует несколько курсов, которые можно соотнести с областью маркетинга в сфере химической технологии и малотоннажной химии. Доктор Роок проводит специальный курс «Маркетинг передовых технологий» (язык курса: английский) [10], направленный на знакомство студентов с несколькими теоретическими и методологическими подходами в рамках высокотехнологичного маркетинга, который охватывает последние разработки в этой области, такие как нейромаркетинг, технологии на основе Web (2.0) и Mobile (3.0). Летом 2019 г. в рамках научно-академического обмена состоялась личная встреча автора работы с доктором Рооком, где были обсуждены области возможного сотрудничества между ТГУ и Дельфтским технологическим университетом. Курс доктора Г. ван де Каа «Технология, стратегия и предпринимательство» (язык курса: английский) посвящен разработке и внедрению технологических стратегий для крупных фирм и предпринимателей [11]. В курсе под руководством профессора М.Ф.В.Х.А. Янсона «Технологии, политика и управление» (язык курса: английский) [12] иллюстрируются и обсуждаются отношения между стратегией, технологией и бизнес-процессами. Студенты могут изучить методы и инструменты для анализа и улучшения бизнес-процессов, включая ряд статистических методов и методов ИКТ-архитектуры. Основу этого курса составляет анализ влияния современных технологий на характер бизнес-процессов, в частности анализ технологий и их влияния на управление бизнес-процессами и разработку новых решений в организационном контексте фирмы.

Университет Твенте (Нидерланды; QS = 101–150) в рамках магистерской программы по химическому инжинирингу предлагает элективный курс доктора Р. Йостена «Управление себестоимостью» (язык курса: английский) [13]. В рамках самой магистерской программы предполагается стажировка на предприятии.

В Техническом университете Эйнховена (Нидерланды; QS = 51–100) реализуется программа послевузовского образования (после получения степени магистра) «Проектирование продукта и процессов» (язык программы:

английский) [14]. В рамках программы читаются курсы: «Проектирование и расширение производства», «Дизайн продукта», «Экономика процесса». Помимо технических курсов по основному компоненту предлагается ряд нетехнических курсов: «Методы и приемы проектирования», «Профессиональное развитие», «Техническое письмо и редактирование», «Управление проектом». На данных курсах интенсивно используются программные пакеты ASPEN PLUS, Matlab и FLUENT. Интеграция профессиональных знаний происходит в контексте более продвинутых курсов «Проектирование и эксплуатация установок» и «Проектирование продукции». Все курсы специально разработаны для этой программы и в основном проводятся экспертами из отрасли. На втором году обучения выполняются проекты по технологическому проектированию. Задание на проектирование отличается от задания на проведение исследований тем, что упор делается на синтез (а не на анализ), а также учетом технических и экономических особенностей.

Технологический университет Дании предлагает курс доктора К. Ипсен «Технология, экономика, управление и организация» в рамках магистратуры «Химический и биотехнологический инжиниринг» (язык курса: английский) [15]. Общая цель курса – подготовить студента к пониманию взаимосвязи между технологиями, экономикой, управлением и организацией, а также определить конкретную роль инженера в данной организации со стратегической, тактической и операционной точек зрения в компании.

В рамках программ бакалавриата и магистратуры в Университете Бирмингем (Великобритания) предлагается специализация по химическому инжинирингу с фокусом на бизнес [16]. Студентами изучаются следующие дисциплины: «Химическое проектирование и профессиональные навыки», «Организация и управление бизнесом», «Введение в финансовый анализ», «Введение в экономику», «Международная экономика», «Вычислительные системы для проектирования», «Введение в маркетинг», «Управление персоналом», «Глобальный маркетинг», «Дизайн проект», «Управление процессами и проектами», «Управление цепочками поставок», «Корпоративные финансы», «Стратегическое управление», «Международная и промышленная экономика», «Предпринимательство и исследования малого бизнеса».

В Университете Съены (Италия; Times Higher Education Ranking (по химии) – 401–500) существует возможность получения магистерской степени в области инженерно-технического управления [17]. Дисциплины данной программы обеспечивают компетенции высокого уровня для моделирования, оптимизации, принятия решений и управления организациями. Программа обучения ориентирована на изучение промышленной экономики и маркетинга, планирования инновационных процессов и управления проектами. Курс предоставляет основы математического моделирования, анализа данных и решений, оптимизации сложных систем. В ходе программы студенты могут пройти стажировку не только в итальянских компаниях, но и в компаниях международного уровня, где рабочим языком является английский. Сама программа включает в себя дисциплины «Автоматы и системы управления», «Бизнес-интеллект», «Комплексные динамические системы», «Анализ

данных и решения», «Теория игр», «Управление инновациями», «Управление производством и снабжением», «Управление проектами и людскими ресурсами», «Большие данные», «Электрическая система и энергетический рынок», «Промышленная организация и маркетинг», «Промышленная надежность и техника безопасности», «Бережливое управление», «Машинное обучение», «Стратегии производства и операции», «Моделирование для биологических систем», «Модели для финансовых приложений», «Технологии управления экологическими ресурсами» и т.д.

В 2015–2016 г. Миланский университет (Италия) предлагал возможность получения степени магистра в области промышленной химии [18]. Данная программа была рассчитана на подготовку химиков с хорошими знаниями теории и практическими навыками промышленного производства в различных областях химии, в частности касавшихся отношений между конечным продуктом и процессом. Данный магистерский курс по промышленной химии в Университете дельи Студи ди Милано был одним из первых в Италии, получившим знак *Euromaster*. Координатором программы являлась профессор Лаура Мария Раймонди.

В Швейцарском технологическом университете Цюриха студенты могут обучаться на программе магистратуры в области управления, технологии и экономики [19]. В ходе программы можно пройти основные курсы для развития компетенций в шести областях: «Общее управление и управление персоналом», «Стратегия, рынки и технологии», «Управление информацией и управление операциями», «Количественные и качественные методы решения сложных задач», «Микро- и макроэкономика», «Финансовый менеджмент». Срок программы составляет 2 года (4 семестра). Стоимость обучения и проживания варьирует от 16 000 до 26 000 швейцарских франков.

В Высшей школе промышленной физики и химии города Париж (*ChimieParisTech*) студенты могут пройти элективный курс «Управление и экономика» в рамках магистратуры «Материаловедение» (*Master Sciences et Genie des Materiaux*; язык курса: французский) [20]. Обучающиеся получают шанс выбрать курс отдельно по маркетингу, например «Понимание маркетинга – ценность, удовлетворенность», «Взаимодействие с клиентами», «Промышленный маркетинг и маркетинг услуг – особенности», «Анализ рынка», «Разработка и внедрение маркетинговой стратегии».

Среди вузов Азиатско-тихоокеанского региона стоит выделить Столичный университет Токио (Япония) [21], где ученые и профессора читают следующие курсы: «Разработка новых финансовых инструментов и операционных схем»; «Стохастическая оптимизация» (доцент, доктор Орию Тадао); «Математический инжиниринг», «Исследования операций», «Оптимизация» (профессор, доктор, ведущий исследователь Мурота Казуо); «Исследования операций», «Теория массового обслуживания и ее применение», «Промышленный инжиниринг» (профессор, доктор Ямашита Хидеаки).

В 2014 г. Солвэй открыл новый центр исследований и инноваций (R & I) в Женском университете Эхва в Южной Корее, что позволило данному предприятию тесно сотрудничать с ключевыми азиатскими клиентами и

университетами в разработке продуктов для быстро развивающегося рынка аккумуляторов, электроники и автомобилей. Научно-исследовательский центр в Сеуле является четвертым по счету Солвэй в Азии [22]. На базе кампуса Эхва, старейшего и крупнейшего в мире женского университета, основанного в 1886 г., Солвэй получил доступ к сильной национальной и международной сети с университетами и исследовательскими институтами. Более того, это сблизило компанию с ведущими промышленными игроками и клиентами в стратегически важных странах и регионах. После приобретения Plextronics Центр исследований и разработок имеет в своем распоряжении электронную лабораторию Солвэй для разработки технологий отображения и освещения на органических светодиодах (OLED). Исследования нацелены на создание материалов для быстрорастущих рынков с высокой добавленной стоимостью литий-ионных аккумуляторов, чтобы обеспечить оптимальное накопление энергии, и разработку новых материалов, которые уменьшат потребление энергии автомобилями. Открытие центра произошло после того, как Солвэй и Эхва подписали в 2011 г. соглашение, предусматривавшее в том числе переезд подразделения Глобального химического отдела Солвэя по химическим веществам (Solvay Global Chemical Unit Special Chemicals). Передовые технологии уже обслуживают быстрорастущий рынок электроники в Азии. Солвэй и исследовательский центр в Эхве сотрудничают с другими ведущими университетами для реализации долгосрочных научных проектов. Данное партнерство позиционирует Солвэй среди основных иностранных игроков в научной экосистеме Южной Кореи.

Сингапурский национальный университет (QS = 9 по химическому инжинирингу) предлагает послевузовскую программу в области процессов и системной инженерии сроком на два года [23]. Стоимость курса (при условии 7% НДС) 5 800 долл. США за модуль. Данный курс включает следующие дисциплины: «Математические и вычислительные инструменты для инженеров-химиков», «Усовершенствованная технология химической реакции», «Оптимизация процесса в промышленных приложениях», «Идентификация и оценка опасности» и т.д. Язык обучения: английский.

В Национальном университете технологий Тайбэя (Тайвань) студенты могут получить докторскую и магистерскую степени по химическому инжинирингу [24]. В ходе обучения студенты проходят стажировку на предприятии.

Научный университет Малайзии (QS = 51–100) дает возможность освоить докторскую программу в области химического инжиниринга; возможна стажировка на предприятии [5].

В Школе химического инжиниринга Университета Файсалабада (Пакистан) читается курс «Экономика в инжиниринге» (язык курса: английский) [25]. В рамках курса студенты изучают темы: «Основы инженерной экономики: показатели финансовой эффективности»; «Неденежные факторы и множественные цели»; «Принципы инженерной экономики», «Товары народного потребления и производство»; «Меры экономической ценности»; «Соотношение цены, предложения и спроса»; «Производство»; «Факторы производства»; «Понесенные и альтернативные затраты»; «Фиксированные, переменные и дополнительные затраты»; «Периодические и единовременные

расходы»; «Прямые, косвенные и накладные расходы»; «Стандартные расходы»; «Анализ безубыточности»; «Удельная стоимость продукции»; «Анализ выгоды и затрат»; «Анализ стоимости при проектировании и покупке»; «Исламские и современные системы финансирования и их использование в оценке стоимости»; «Амортизационный учет»; «Экономическая оценка процессов и оборудования»; «Метод окупаемости»; «Метод текущей стоимости»; «Метод единой годовой стоимости»; «Метод регулирования нормы доходности»; «Время выполнения производства»; «Виды собственности»; «Виды акций»; «Партнерство и акционерные общества»; «Банковские и специализированные кредитные учреждения» и т.д.

Выше было упомянуто, что в ходе проведенного мониторинга не удалось выявить отдельных курсов, программ повышения квалификации или магистерских программ в области химической технологии и «малотоннажной химии». Университет Дживайи (г. Гвалиор, Индия) предлагает программу под руководством профессора С.К. Шривастава «Мастер делового администрирования в области химии, продажи и управления маркетингом» на базе Школы в области продаж химической продукции и управления маркетингом [26]. В этой школе также можно пройти курс по программе магистратуры «Промышленная химия». В процессе обучения студенты проходят обязательные стажировки на промышленных предприятиях, и это является неотъемлемой частью программы. Полный срок обучения составляет 2 года / 4 семестра (язык курса: английский). Школа располагает собственным Центром карьеры для организации практик обучающихся.

Помимо обучения в рамках университетских программ существует возможность онлайн-обучения. Роберт Салвин, эксперт с более чем 40-летним опытом в области химического инжиниринга в компаниях LyondellBasell и ARCO Chemical, предлагает свой авторский курс «Проведение экономической оценки для химических инженеров» (язык курса: английский, стоимость на декабрь 2018 г. составляла 1 095,00 долл. США).

### **3. Рассмотрение определения «обучающая фабрика» в выстраивании прикладной магистратуры (область: химический инжиниринг)**

В 2018 г. Томский государственный университет прорабатывал механизм создания «обучающей фабрики» в партнерстве с крупной химической компанией (производство полимеров). Целью являлось внедрение нового практико-ориентированного подхода в обучении, приближенного к промышленному. На момент исследования данный формат находился в стадии проектирования. Подразумевалось, что выпускниками станут специалисты-химики, владеющие английским языком, имеющие междисциплинарную подготовку и настроенные на работу в конкретных регионах.

Рабочая группа, в которую входила автор публикации, проанализировала опыт членов Международной ассоциации обучающихся фабрик, практики исполнения этого формата в России. После изучения данного вопроса были предложены рекомендации.

*Историческая и теоретическая основа концепции  
«обучающая фабрика»*

В 2011 г. была основана Инициатива по европейским обучающим фабрикам (Initiative on European Learning Factories; IELF) как объединение нескольких европейских обучающих фабрик. В ее базу были заложены следующие темы: обучение и формирование компетенций как фактор конкуренции, обучающие фабрики в оперативном применении, лидеры как учителя. В 2017 г. Инициатива была переименована в Международную ассоциацию обучающих фабрик, чтобы подчеркнуть ее глобальную и долгосрочную ориентацию. С 2011 по 2018 г. прошло несколько конференций в области концепции «обучающая фабрика» [27].

Причинами для создания обучающих фабрик послужили новые подходы, соответствующие современным взглядам на образование:

1) подходы, которые позволяют обучение в реальной производственной среде;

2) подходы, которые модернизируют учебный процесс и делают его ближе к производственной практике, используют промышленную практику через адаптацию новых производственных знаний и технологий;

3) подходы, которые стимулируют инновации в производстве путем развития компетенций молодых инженеров; например, способность решения проблем, креативность или способность системного мышления – инновации, основанные на талантах – являются движущей силой номер один конкурентоспособности производства [27].

Нужно иметь в виду, что одним из ключевых моментов при рассмотрении концепции «обучающая фабрика» является анализ терминов «обучение» и «фабрика». Они должны использоваться для систем, касающихся обеих частей термина и включающих элементы обучения или преподавания, а также производственной среды. Слово «учеба» в определении, в отличие от обучения [людей], подчеркивает важность обучения [себя] на основе своего собственного опыта через практику, а не через «традиционные лекции».

Процессы и технологии внутри обучающей фабрики базируются на реальных промышленных площадках. В качестве развития концепции формата «обучающая фабрика» европейские специалисты выделяют шесть сценариев:

– Обучающая фабрика как сценарий производственных процессов (Learning Factory I: Industrial application scenario).

– Обучающая фабрика как сценарий академической институции и применения знаний (Learning Factory II: Academic application scenario).

– Обучающая фабрика как сценарий дистанционного образования (Learning Factory III: Remote learning scenario).

– Обучающая фабрика как сценарий «изменчивости исследований» (Learning Factory IV: Changeability research scenario).

– Обучающая фабрика как сценарий «консалтинга» (Learning Factory V: Consultancy application scenario).

– Обучающая фабрика как сценарий «демонстрации возможностей» (Learning Factory VI: Demonstration scenario) [28].

### *Практика*

Одним из примеров включения «обучающей фабрики» в учебный процесс может быть служить опыт университета Гронингена (Нидерланды). В рамках программы бакалавриата «Промышленная инженерия и менеджмент» студенты первого курса, которые не имеют опыта работы в производственной сфере, участвуют в проекте «Экспериментальная учебная фабрика», где изучают структуру производственной среды. В модели реального масштаба с автономными транспортными и распределительными блоками, соединенными с производственными станциями и складскими площадками, учащийся сталкивается с реальными и активными системами, которые необходимо контролировать [29].

В Российской Федерации в качестве примера обучающей фабрики можно привести опыт Уральского федерального университета, где в 2015 г. была открыта «одна из первых образцовых фабрик» в области бережливого производства совместно с компанией Мак-Кинзи (McKinsey) и ОАО «Объединенные машиностроительные заводы» [30].

Экспериментальные площадки обучающихся фабрик также работают при Инженерной Школе Интернета вещей (ГУАП), Институте лазерных и плазменных технологий (Институт «ЛаПлаз», НИЯУ МИФИ), МАИ, СПбГУ. Как отмечается в справочных материалах Фонда ЦСР «Северо-Запад», в данных институциях «эксперимент обучающихся фабрик проводится на программах магистерской подготовки [31]. При этом обучающие фабрики в таком формате создаются и функционируют как «автономные подразделения университетов (факультеты, институты, кафедры) в коллаборациях с индустриальным и техническим партнером.

### *Рекомендации*

Исходя из запроса индустриального партнера, возможностей Томского государственного университета и анализа имеющегося опыта зарубежных и российских университетов, можно выдвинуть следующие положения для создания концепции «обучающей фабрики»:

1. Обучающая фабрика рассмотрена прежде всего в сценарии НИОКР (например, наличие у индустриального партнера собственной научной базы и возможность научной и образовательной кооперации с ТГУ).

2. Обучающая фабрика – «центр-экспортер» стажеров для промышленных партнеров в химической отрасли

3. Обучающая фабрика имеет сценарий «изменчивости исследований», она «подстраивается» под нужды промышленного партнера и может видоизменять свои инструменты (курсы, модули, материал для обучения).

## Заключение

Таким образом, мы видим, что в Томском государственном университете существуют необходимые условия для внедрения модулей, повышающих цифровые компетенции будущих специалистов-химиков. Разработанные образовательные модули по симуляции технологических процессов могут стать частью учебного плана новых образовательных программ в областях «химический инжиниринг» и «химические технологии».

Во-первых, при создании прикладной магистратуры можно учитывать опыт Европы, уже существующие курсы и наличие практики и стажировок научно-преподавательского состава, а также студентов в европейских университетах. Например, в 2019–2021 гг., выиграв стипендию от Правительства Франции, Урмат Рустамбек прошел обучение по программе двойного диплома и получил дипломы Томского государственного университета и Школы химических наук Chimie ParisTech.

Во-вторых, анализ азиатских университетов и программ (в первую очередь Китая) показал, что с ними возможно установление первоначального научного сотрудничества по отдельным темам в области химического инжиниринга, а использование опыта, например, магистерских программ или отдельных курсов вызывает затруднения из-за высокой степени закрытости и автономности. Это стало для автора ограничением в исследовании.

В-третьих, модель «обучающей фабрики» может быть предложена в качестве нового подхода при обучении студентов с учетом взаимодействия ТГУ с корпоративными индустриальными партнерами. Например, первые шаги апробированы при реализации программ повышения квалификации для сотрудников нескольких томских предприятий (в области химических технологий) по курсу «Математическое моделирование в среде Aspen».

Данные положения при подготовке будущих кадров в областях «химический инжиниринг» и «химические технологии» актуальны в настоящее время, когда осуществляется переход от концепта «химическая промышленность 4.0» к концепту «химическая промышленность 5.0». В будущем «предприятия нефтехимии и химической промышленности станут все более важными для нефтегазовых компаний, и эта масштабная трансформация создает фундаментальные проблемы для бизнес-моделей, операций, активов и набора навыков» [32. С. 17]. Новый концепт химической промышленности будет строиться на углеродной нейтральности, устойчивом развитии, экономике замкнутого цикла, наличии образованных и требовательных клиентов.

## Список источников

1. Обзор химической промышленности России – 2020 // Делойт и Туш СНГ. 2020. 24 с. URL: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/ru/Documents/manufacturing/russian/obzor-rynka-himicheskoy-promyshlennosti-2020.pdf> (дата обращения: 29.01.2022).
2. Chemistry 4.0. Growth through innovation in a transforming world // Deloitte. 2017. 29 p. URL: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/global/Documents/consumer-industrial-products/gx-chemistry%204.0-full-report.pdf> (accessed: 29.12.2021).

3. Chemical Nanoengineering. Erasmus Mundus Master. 2018. URL: <https://www.master-cne.eu/> (accessed: 10.12.2018).
4. Master's Degree Programme in Sustainable Chemical and Process Engineering // Abo Academy University. 2018). URL: <https://www.abo.fi/en/study-programme/masters-degree-programme-in-chemical-engineering/> (accessed: 10.12.2018).
5. MSc / PhD (Research mode) in Chemical Engineering // Universiti Sains Malaysia. 2018. URL: <https://chemical.eng.usm.my/academic-programs/postgraduate/msc-phd-research-mode> (accessed: 08.12.2018).
6. Bachelor of Chemical Engineering // University of Malaya. 2018. URL: <https://engine.um.edu.my/bachelor-of-chemical-engineering> (accessed: 08.12.2018).
7. Degree regulations & programmes of study 2018/2019. Undergraduate Course: Engineering Project Management 4 (MAEE10005) // University of Edinburgh. 2018. URL: <http://www.drps.ed.ac.uk/18-19/dpt/cxmaee10005.htm> (accessed: 09.10.2018).
8. Product & Process Design // Delft University of Technology. 2018. URL: <https://www.studeersnel.nl/nl/document/technische-universiteit-delft/product-process-design/lab-course-manual-aspen-short-ch3804-v2020/14804732> (accessed: 12.10.2018).
9. DEng-programme "Chemical Product Design" // Delft University of Technology. 2018. URL: <https://www.tudelft.nl/en/faculty-of-applied-sciences/education/master-programmes/post-msc-programmes/chemical-product-design/> (accessed: 23.11.2018).
10. High-Tech Marketing. MOT1533 // Delft University of Technology. 2018. URL: [https://studiegids.tudelft.nl/a101\\_displayCourse.do?course\\_id=45658](https://studiegids.tudelft.nl/a101_displayCourse.do?course_id=45658) (accessed: 25.11.2018).
11. Technology, Strategy and Entrepreneurship. MOT1435 // Delft University of Technology. 2018. URL: [https://studiegids.tudelft.nl/a101\\_displayCourse.do?course\\_id=45656](https://studiegids.tudelft.nl/a101_displayCourse.do?course_id=45656) (accessed: 23.11.2018).
12. Digital Business Process Management. MOT1531 // Delft University of Technology. 2018. URL: [https://studiegids.tudelft.nl/a101\\_displayCourse.do?course\\_id=47283](https://studiegids.tudelft.nl/a101_displayCourse.do?course_id=47283) (accessed: 11.11.2018).
13. Master's in Chemical Science & Engineering (CSE) // University of Twente. 2018. URL: <https://www.utwente.nl/en/education/master/programmes/chemical-engineering/specialization/chemical-and-process-engineering/course-descriptions/> (accessed: 24.11.2018).
14. PDEng Process and Product Design // Eindhoven University of Technology. 2018. URL: <https://www.tue.nl/en/education/graduate-school/pdeng-process-and-product-design/> (accessed: 23.11.2018).
15. Technology, economics, management and organisation 42490 (TEMO) // Technical University of Denmark. 2018. URL: <http://kurser.dtu.dk/course/2018-2019/42490?menulanguage=en> (accessed: 28.11.2018).
16. School of Chemical Engineering // University of Birmingham. 2018. URL: <https://www.birmingham.ac.uk/schools/chemical-engineering/index.aspx> (accessed: 14.10.2018).
17. MSc in Engineering Management // University of Siena. 2018. URL: <https://engineering-management.unisi.it/en> (accessed: 10.10.2018).
18. Master's Degree in Industrial Chemistry // University of Milan. 2018. URL: <http://www.ccdchim.unimi.it/en/corsiDiStudio/2016/F7Yof1/index.html> (accessed: 17.11.2018).
19. Master of Science in Management, Technology, and Economics (MSc ETH MTEC) // Swiss Federal Institute of Technology. 2018. URL: <https://www.mtec.ethz.ch/studies/programme-details.html> (accessed: 20.10.2018).
20. Master Sciences et Genie des Materiaux // ChimieParisTech. 2018. URL: <https://psl.eu/formation/master-sciences-et-genie-des-materiaux> (accessed: 27.10.2018).
21. Graduate School of Social Sciences // Tokyo Metropolitan University. 2018. URL: [https://www.tmu.ac.jp/english/researcher/until\\_2017/graduate/social\\_science/biz.html](https://www.tmu.ac.jp/english/researcher/until_2017/graduate/social_science/biz.html) (accessed: 02.12.2018).
22. Press Release forging science and industry ties // Solvay opens Research & Innovation Center at Korea's Ewha Womans University. 2014. URL: <https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/20140603-EWHA-EN.pdf> (accessed: 07.12.2018).

23. Graduate Certificate in Process & Systems Engineering // National University of Singapore. 2018. URL: <https://cde.nus.edu.sg/chbe/graduate/graduate-certificates/graduate-certificate-programme-in-process-system-engineering/> (accessed: 11.12.2018).
24. NTU Chemical Engineering – PhD Program // National Taiwan University. 2018. URL: [http://www.che.ntu.edu.tw/che/?page\\_id=61&lang=en](http://www.che.ntu.edu.tw/che/?page_id=61&lang=en) (accessed: 12.12.2018).
25. School of Chemical Engineering // University of Faisalabad. 2018. URL: <https://tuf.edu.pk/school-detail/department-of-chemical-engineering> (accessed: 16.12.2018).
26. School of studies in chemicals sales and marketing management // Jiwaji University. 2018. URL: <http://www.jiwaji.edu/school-of-studies-chemical-sales-marketing.asp> (accessed: 17.12.2018).
27. International Association of Learning Factories. 2019. URL: <https://ialf-online.net/> (accessed: 08.09.2019).
28. Abele E., Metternich J., Tisch M., Chryssolouris G., Sihm W., ElMaraghy H., Hummel V., Ranz F. Learning Factories for Research, Education, and Training // Procedia CIRP. 2015. № 32. P. 1–6. doi: 10.1016/j.procir.2015.02.187
29. Learning factories for research, education, and training // University of Groningen. 2018. URL: [https://www.rug.nl/research/fse/iem-design-group/design-education/experimental\\_learning\\_factory?lang=en](https://www.rug.nl/research/fse/iem-design-group/design-education/experimental_learning_factory?lang=en) (accessed: 20.09.2018)/
30. Образцовая фабрика // Уральский федеральный университет. 2019. URL: <http://inno.urfu.ru/text/show/obrazcovaya-fabrika> (дата обращения: 10.09.2019).
31. Концепция формата Learning Factory : справочные материалы для рабочих семинаров по САЕ ТГУ / Фонд ЦСР «Северо-Запад». Томск, 2018.
32. Chemicals 5.0 on the rise: Europe as a strategic blueprint for the world. 2021. 23 p. // Deloitte Global. 2021. URL: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/global/Documents/Energy-and-Resources/gx-chemicals.pdf> (accessed: 11.01.2022).

### References

1. Deloitte CIS (2020). Overview of the Russian chemical industry - 2020. 2020. 24 p. URL: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/ru/Documents/manufacturing/russian/obzor-rynka-himicheskoy-promyshlennosti-2020.pdf> (date of access: 29.12.2021).
2. Deloitte (2017). Chemistry 4.0 Growth through innovation in a transforming world. – 2017. 29 p. URL: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/global/Documents/consumer-industrial-products/gx-chemistry%204.0-full-report.pdf> (date of access: 29.12.2021).
3. Erasmus Mundus Master (2018). Chemical Nanoengineering. URL: <https://www.mastercne.eu/> (data of access: 10.12.2018).
4. Abo Academy University (2018). Master's Degree Programme in Sustainable Chemical and Process Engineering. URL: <https://www.abo.fi/en/study-programme/masters-degree-programme-in-chemical-engineering/> (date of access: 10.12.2018).
5. Universiti Sains Malaysia (2018). MSc / PhD (Research mode) in Chemical Engineering. URL: <https://chemical.eng.usm.my/academic-programs/postgraduate/msc-phd-research-mode> (data of access: 08.12.2018).
6. University of Malaya (2018). Bachelor of Chemical Engineering. URL: <https://engine.um.edu.my/bachelor-of-chemical-engineering> (data of access: 08.12.2018).
7. University of Edinburgh (2018). Degree regulations & programmes of study 2018/2019. Undergraduate Course: Engineering Project Management 4 (MAEE10005). URL: <http://www.drps.ed.ac.uk/18-19/dpt/cxmaee10005.htm> (data of access: 09.10.2018).
8. Delft University of Technology (2018). Product & Process Design. <https://www.studeer-snel.nl/nl/document/technische-universiteit-delft/product-process-design/lab-course-manual-aspen-short-ch3804-v2020/14804732> (data of access: 12.10.2018).

9. Delft University of Technology (2018). DEng-programme “Chemical Product Design”. URL: <https://www.tudelft.nl/en/faculty-of-applied-sciences/education/master-programmes/post-msc-programmes/chemical-product-design/> (data of access: 23.11.2018).
10. Delft University of Technology (2018). 2018/2019. High-Tech Marketing. MOT1533. URL: [https://studiegids.tudelft.nl/a101\\_displayCourse.do?course\\_id=45658](https://studiegids.tudelft.nl/a101_displayCourse.do?course_id=45658) (data of access: 25.11.2018).
11. Delft University of Technology (2018). Technology, Strategy and Entrepreneurship. MOT1435. URL: [https://studiegids.tudelft.nl/a101\\_displayCourse.do?course\\_id=45656](https://studiegids.tudelft.nl/a101_displayCourse.do?course_id=45656) (data of access: 23.11.2018).
12. Delft University of Technology (2018). Digital Business Process Management. MOT1531. URL: [https://studiegids.tudelft.nl/a101\\_displayCourse.do?course\\_id=47283](https://studiegids.tudelft.nl/a101_displayCourse.do?course_id=47283) (data of access: 11.11.2018).
13. University of Twente (2018). Master’s in Chemical Science & Engineering (CSE). URL: <https://www.utwente.nl/en/education/master/programmes/chemical-engineering/specialization/chemical-and-process-engineering/course-descriptions/> (data of access: 24.11.2018).
14. Eindhoven University of Technology (2018). PDEng Process and Product Design. URL: <https://www.tue.nl/en/education/graduate-school/pdeng-process-and-product-design/> (data of access: 23.11.2018).
15. Technical University of Denmark (2018). Technology, economics, management and organisation 42490 (TEMO). URL: <http://kurser.dtu.dk/course/2018-2019/42490?menulanguage=en> (data of access: 28.11.2018).
16. University of Birmingham (2018). School of Chemical Engineering. URL: <https://www.birmingham.ac.uk/schools/chemical-engineering/index.aspx> (data of access: 14.10.2018)
17. University of Siena (2018). MSc in Engineering Management. URL: <https://engineering-management.unisi.it/en> (date of access: 10.10.2018).
18. University of Milan (2018). Master’s Degree in Industrial Chemistry. URL: <http://www.ccdchim.unimi.it/en/corsiDiStudio/2016/F7Yof1/index.html> (date of access: 17.11.2018).
19. Swiss Federal Institute of Technology (2018). Master of Science in Management, Technology, and Economics (MSc ETH MTEC). URL: <https://www.mtec.ethz.ch/studies/programme-details.html> (date of access: 20.10.2018).
20. ChimieParisTech. Master Sciences et Genie des Materiaux (2018). URL: <https://psl.eu/formation/master-sciences-et-genie-des-materiaux> (date of access: 27.10.2018).
21. Tokyo Metropolitan University (2018). Graduate School of Social Sciences. URL: [https://www.tmu.ac.jp/english/researcher/until\\_2017/graduate/social\\_science/biz.html](https://www.tmu.ac.jp/english/researcher/until_2017/graduate/social_science/biz.html) (date of access: 02.12.2018).
22. Solvay opens Research & Innovation Center at Korea’s Ewha Womans University, forging science and industry ties. Solvay. Press Release. 1 p. URL: <https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/20140603-EWHA-EN.pdf> (date of access: 07.12.2018).
23. National University of Singapore (2018). Graduate Certificate in Process & Systems Engineering. URL: <https://cde.nus.edu.sg/chbe/graduate/graduate-certificates/graduate-certificate-programme-in-process-system-engineering/> (date of access: 11.12.2018).
24. National Taiwan University (2018). NTU Chemical Engineering – PhD Program. URL: [http://www.che.ntu.edu.tw/che/?page\\_id=61&lang=en](http://www.che.ntu.edu.tw/che/?page_id=61&lang=en) (date of access: 12.12.2018).
25. University of Faisalabad (2018). School of Chemical Engineering. URL: <https://tuf.edu.pk/school-detail/department-of-chemical-engineering> (date of access: 16.12.2018).
26. Jiwaji University (2018). School of studies in chemicals sales and marketing management. URL: <http://www.jiwaji.edu/school-of-studies-chemical-sales-marketng.asp> (date of access: 17.12.2018).
27. International Association of Learning Factories (2019). URL: <https://ialf-online.net/> (date of access: 08.09.2019).

28. Abele E., Metternich J., Tisch M., Chryssolouris G., Sihn W., ElMaraghy H., Hummel V., Ranz F. Learning Factories for Research, Education, and Training. *Procedia CIRP*. 2015, No 32, 2015, p. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.02.187>.
29. University of Groningen (2018). Learning factories for research, education, and training. [https://www.rug.nl/research/fse/iem-design-group/design-education/experimental\\_learning\\_factory?lang=en](https://www.rug.nl/research/fse/iem-design-group/design-education/experimental_learning_factory?lang=en) (date of access: 20.09.2018).
30. Ural Federal University (2019). Obraztsovaya Fabrika [Model Factory]. <http://inno.urfu.ru/text/show/obrazcovaya-fabrika> (date of access: 10.09.2019).
31. The concept of the Learning Factory format. Fund "CSR" North-West ". Reference materials for workshops on the StrAU TSU. Tomsk, 2018.
32. Deloitte Global (2021). Chemicals 5.0 on the rise: Europe as a strategic blueprint for the world. 2021. 23 p. URL: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/global/Documents/Energy-and-Resources/gx-chemicals.pdf> (date of access: 11.01.2022).

***Сведения об авторе:***

**Смоленчук Ольга Юрьевна** – доцент кафедры антропологии и этнологии факультета исторических и политических наук, специалист Центра европейских исследований им. Жана Монне, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: smolenchuk@gmail.com

***Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the author:***

**Smolenchuk Olga Yu.** – Associate Professor, Department of Anthropology and Ethnology, Faculty of Historical and Political Sciences, Fellow of Jean Monnet Centre for European Studies, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: smolenchuk@gmail.com

***The author declares no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 07.06.2022; принята к публикации 09.09.2022*  
*The article was submitted 07.06.2022; accepted for publication 09.09.2022*

Научная статья

УДК 546.05:539.23

doi: 10.17223/24135542/27/3

## **Золь-гель метод получения тонкопленочных оксидных материалов различного назначения: обзор результатов исследований на кафедре неорганической химии Томского государственного университета**

**Светлана Анатольевна Кузнецова<sup>1</sup>, Ольга Сергеевна Халипова<sup>2</sup>,  
Екатерина Сергеевна Лютова<sup>3</sup>, Людмила Павловна Борило<sup>4</sup>**

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

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

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

*<sup>3</sup> lyutova.tsu@mail.ru*

*<sup>4</sup> borilo@mail.ru*

**Аннотация.** Золь-гель метод получения тонкопленочных оксидных материалов хорошо зарекомендовал себя как недорогой и достаточно гибкий в исполнении способ получения наноструктур. Этот метод позволяет достигать равномерного распределения элементов многокомпонентных систем по поверхности различных твердых тел. Известно, что толщина и морфология поверхности оксидных пленок во многом определяется составом, строением и процессами, протекающими в золях, из которых они получены. Важной особенностью этого метода является и выбор прекурсоров для получения желаемых композиционных оксидных материалов. В данной работе мы представляем обзор результатов исследований получения тонкопленочных оксидных материалов на основе  $\text{SiO}_2\text{--}\text{Э}_x\text{O}_y$  (Э – редкоземельные элементы, Sn, Mn, Co, Ni, Ca, P),  $\text{TiO}_2\text{--}\text{Э}_x\text{O}_y$  (Э – Si, Sn, Co, Ni),  $\text{SnO}_2\text{--}\text{Э}_x\text{O}_y$  (Э – In, Sb, Ce) и  $\text{ZrO}_2$  золь-гель методом коллектива кафедры неорганической химии Томского государственного университета за 1986–2021 гг. В основной части работы рассмотрены золь-гель процессы (гидролиз, поликонденсация, комплексообразование) с участием тетраэтоксисилана, тетрабутоксититана, ацетилацетонатных комплексов сурьмы(III) и олова(II, IV), а также полиядерных кластеров циркония(IV). Обсуждаются процессы получения золя, приводящие к его пленкообразующей способности, состав мицелл, размер коллоидных частиц, изменение состава мицелл при внесении добавки в состав золя на основе тетраэтоксисилана. Показано влияние добавки солей различной природы, органических лигандов, растворителей на временную устойчивость зольей. Анализируется влияние гидролизующей способности двухзарядных катионов никеля, марганца и кобальта на скорость гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана. На основании проведенных исследований представлена обобщенная технологическая схема приготовления устойчивых для пленкообразования зольей на примере зольей тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана. Рассматривается связь между сетчатой структурой золя на основе тетраэтоксисилана и сетчатой структурой оксидных пленок на примере  $\text{SiO}_2\text{--}\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{--}\text{NiO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{--}\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{--}\text{Co}_3\text{O}_4$ . Показано влияние скорости температурной обработки гелей на морфологию оксидных пленок.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, пленкообразующая способность, оксидные пленки, процессы получения золя, морфология пленок

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030), проект № 2.4.1.22 ЛМУ.

**Для цитирования:** Кузнецова С.А., Халипова О.С., Лютова Е.С., Борило Л.П. Золь-гель метод получения тонкопленочных оксидных материалов различного назначения: обзор результатов исследований на кафедре неорганической химии Томского государственного университета // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 39–53. doi: 10.17223/24135542/27/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/27/3

## **Sol-gel method for obtaining oxide thin-film materials for various purposes: a review of research results at the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University**

**Svetlana A. Kuznetsova<sup>1</sup>, Olga S. Khalipova<sup>2</sup>,  
Ekaterina S. Lyutova<sup>3</sup>, Lyudmila P. Borilo<sup>4</sup>**

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

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

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

*<sup>3</sup> lyutova.tsu@mail.ru*

*<sup>4</sup> borilo@mail.ru*

**Abstract.** The sol-gel method of obtaining thin-film oxide materials has proven to be an inexpensive and sufficiently flexible method of obtaining nanostructures. This method makes it possible to achieve uniform distribution of elements of multicomponent systems on the surface of various solids. It is known that the thickness and surface morphology of oxide films is largely determined by the composition, structure, and processes occurring in the sols from which they are obtained. An important feature of this method is also the choice of precursors for obtaining the desired composite oxide materials. In this paper we present a review of the results of studies on preparation of thin-film oxide materials based on  $\text{SiO}_2\text{-E}_x\text{O}_y$  (E – rare earth elements (REE), Sn, Mn, Co, Ni, Ca, P),  $\text{TiO}_2\text{-E}_x\text{O}_y$  (E – Si, Sn, Co, Ni),  $\text{SnO}_2\text{-E}_x\text{O}_y$  (E – In, Sb, Ce) and  $\text{ZrO}_2$  by sol-gel method by the team of the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University during the period from 1986 till 2021. In the main part of the paper we consider sol-gel processes (hydrolysis, polycondensation, complexation) involving tetraethoxysilane, tetrabutoxytitanium and, acetylacetonate complexes of antimony(III) and tin(II,IV) as well as polynuclear zirconium(IV) clusters. We discuss the processes of sol production leading to its film-forming ability, micelle composition, colloidal particle size, and changes in micelle composition upon addition of tetraethoxysilane-based sol. We show the effect of the addition of salts of different nature, organic ligands, and solvents on the temporal stability of the sols. We discuss the effect of the hydrolyzing ability of the double-charged cations of nickel, manganese, and cobalt on the rate of

hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane. Based on the above studies, we present a generalized technological scheme for the preparation of film-stable sols by the example of tetraethoxysilane and tetrabutoxytitaniumsols. We consider the relationship between the mesh structure of tetraethoxysilane sol and the mesh structure of oxide films by the example of  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ . We show the effect of the rate of temperature treatment of gels on the morphology of oxide films.

**Keywords:** sol-gel method, film-forming ability, oxide films, processes of sol production, film morphology

**Acknowledgments:** The study was supported by the Development Program of Tomsk State University (Priority-2030), project No. 2.4.1.22 LMU.

**For citation:** Kuznetsova, S.A., Khalipova, O.S., Lyutova, E.S., Borilo, L.P. Sol-gel method for obtaining oxide thin-film materials for various purposes: a review of research results at the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 39–53. doi: 10.17223/24135542/27/3

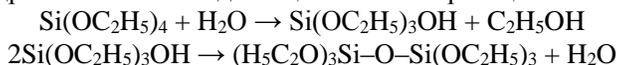
Композиционные тонкопленочные оксидные материалы с полифункциональными свойствами широко применяются в качестве чувствительных элементов датчиков газов, светоперераспределяющих, защитных, биологически активных и диэлектрических покрытий [1–7]. В то же время развитие любых сфер человеческой деятельности требует постоянного совершенствования элементной базы микроэлектроники и оптики, а также медицинских материалов, например для лечения заболеваний опорно-двигательной системы. В связи с этим наноразмерные пленки, которые являются двумерными нано-объектами, постоянно вызывают научный интерес. В этих объектах исследования функциональные свойства зависят прежде всего от их толщины, которая определяется размером частиц в нанодиапазоне. Однако зависимость их свойств от размера частиц отсутствует, что выделяет их среди других объектов исследования. Отличительная черта пленок по сравнению с другими наноматериалами заключается в том, что их свойства определяются в основном состоянием поверхностных атомов, так как объем, занимаемый поверхностными атомными слоями, сопоставим с объемом самой пленки.

Из всех методов получения тонкопленочных оксидных материалов золь-гель метод является самым технологически простым. Этот метод дает возможность управлять протекающими в золе процессами на молекулярном уровне, позволяя предопределять структуру и свойства синтезируемых материалов. Пленки по золь-гель технологии впервые были получены академиком И.В. Гребенщиковым [8]. Это были пленки диоксида кремния на стеклянных подложках. В качестве исходной системы применяли этанольный раствор тетраэтоксисилана. В дальнейшем стали применять золи на основе водных и спиртовых растворов не только алкоксидов, но и других солей металлов, в том числе комплексных соединений, способных подвергаться гидролизу. Необходимость выбора гидролизующихся катионов связана с процессами формирования золя: частичный или полный гидролиз солей

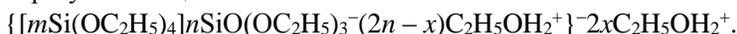
с последующей поликонденсацией [9–12]. После нанесения золя на твердотельную подложку при комнатной температуре формируется гель, а термическая обработка полученного материала приводит к образованию оксидной фазы в тонкопленочном состоянии.

Получением тонкопленочных оксидных материалов по золь-гель технологии на кафедре неорганической химии Томского государственного университета стали заниматься с 1980 г. в рамках научного направления «Создание научных основ целенаправленного синтеза функционально-чувствительных неорганических веществ и материалов». Родоначальниками этих исследований были В.В. Козик и А.П. Сергеев, впоследствии доктора наук. Активно данное направление стало развиваться с 1986 г., когда заведовать кафедрой стал профессор В.В. Козик. Работы коллектива сотрудников были направлены на изучение физико-химических процессов формирования тонкопленочных материалов на основе оксидов элементов III и IV групп периодической системы Д.И. Менделеева из пленкообразующих растворов. Комплексные исследования процессов и механизмов формирования композиционных оксидных наноматериалов  $\text{SiO}_2\text{--}\text{Э}_x\text{O}_y$  (Э – редкоземельные элементы (РЗЭ), Sn, Mn, Co, Ni, Ca, P) [13–20],  $\text{TiO}_2\text{--}\text{Э}_x\text{O}_y$  (Э – Si, Sn, Co, Ni) [21–25],  $\text{SnO}_2\text{--}\text{Э}_x\text{O}_y$  (Э – In, Sb, Ce) [26–29],  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  [30–33] в виде тонких пленок позволили создать физико-химические основы технологий их получения, выявить химические особенности процессов синтеза и установить взаимосвязь между составом, структурой, физико-химическими свойствами пленкообразующих растворов (золей) и структурой, физико-химическими и функциональными свойствами тонкопленочных оксидных материалов. Ниже представлен краткий обзор научных и практических достижений коллектива кафедры за период с 1980 по 2021 г.

Характерной особенностью пленкообразующих растворов является способность образовывать золи, из которых формируются тонкие пленки со стабильными свойствами. Пленкообразующая способность золей сохраняется в устойчивой временной области, где устанавливается химическое равновесие. Мицеллообразованию предшествуют процессы сольватации, гидролиза, коомплексообразования и поликонденсации. В этанольном растворе тетраэтоксисилана (ТЭОС) образование золя происходит в течение двух суток [34]. По результатам ЯМР  $^{29}\text{Si}$  после смешивания всех компонентов через 10 мин в спектре фиксируются как продукты гидролиза ТЭОС, так и продукты конденсации гидроксосиланов [16, 17]. Гидролиз ТЭОС протекает по механизму бимолекулярного замещения  $\text{SN}_2$  и зависит от концентрации воды в золе [18]. Вязкость системы в это время значительно меняется в результате гидролиза и поликонденсации согласно реакциям

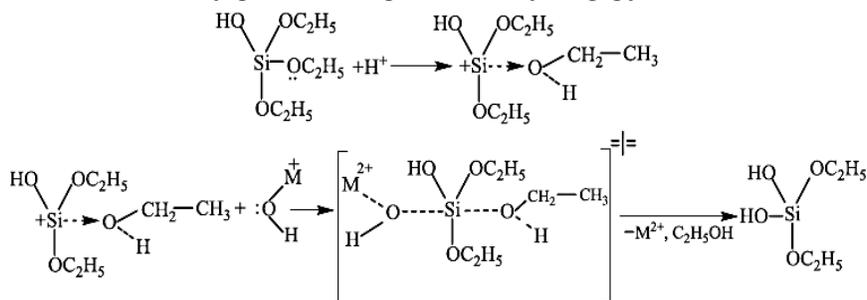


По истечении двух суток скорость этих реакций уменьшается в связи с пространственными затруднениями, вязкость раствора меняется медленно. В золе образуются мицелла



После накопления в растворе силоксанов с концевыми группами –ОН вязкость увеличивается вследствие процессов их циклизации, обусловленных подвижностью связи Si–O [34, 35], что приводит к образованию сетчатой структуры золя. Раствор через некоторое время из золя переходит в гель. При этом пленки из таких растворов получаются неоднородными, часто отслаиваются, что делает гели непригодными для использования.

В пленкообразующих растворах с солями *d*-металлов  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  молекулы тетраэтоксисилана сохраняются в течение 3–7 ч, в то время как раствор без солей уже через 1,5 ч содержит лишь незначительное количество тетраэфира [18]. Снижается скорость гидролиза ТЭОС из-за вхождения иона металла во внутреннюю координационную сферу комплексов:



В ряду  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  возрастает скорость гидролиза их солей. Раствор, содержащий ионы  $Ni^{2+}$ , уже через 10 мин созревания содержит наибольшую концентрацию ди- и тригидроксопроизводных тетраэтоксисилана по сравнению с растворами с ионами  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Это приводит и к повышению скорости сшивания силоксановых групп. Усиление гидролитической поликонденсации ТЭОС в этанольном растворе не наблюдается при введении в него нитратов РЗЭ [13–15]. Добавки нитратов РЗЭ выступают в качестве стабилизаторов коллоидной системы полисилоксанов. Установлено, что повышение концентрации соли РЗЭ, а также увеличение заряда ядра по ряду РЗЭ приводят к повышению устойчивости золя к коагуляции частиц. Аналогичные процессы наблюдаются и при введении солей висмута [36].

Введение хлорида кальция и ортофосфорной кислоты в этанольный раствор ТЭОС приводит к протеканию следующих последовательных химических процессов [37–39]: взаимодействие хлорида кальция ортофосфорной кислотой с образованием малорастворимого гидрофосфата кальция и образование положительно заряженной мицеллы предполагаемого состава  $\{[m\text{CaHPO}_4]n\text{Ca}^{2+}x\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{OH}^{2+}\}^{(2n-x)+}2(n-x)\text{Cl}^-$ . По данным фотонно-корреляционной спектроскопии радиусы частиц дисперсной фазы в устойчивом золе находятся в диапазоне 5–23 нм.

Увеличения стабильности золь можно достигать и добавлением органических лигандов [20], которые участвуют в процессе образования комплексной соли в растворе. В качестве лигандов используют, например, салициловую кислоту. В работе [40] установлено, что значения вязкости в золях  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{ONCOOH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  уменьшаются с увеличением

содержания в их составе ТЭОС. При этом наблюдается снижение энергии активации вязкого течения, рассчитанной на основании теории Эйринга [41]. Следовательно, зависимость значения вязкости золей от содержания в них ТЭОС соотносится с изменениями энергетических затрат процесса вязкого течения: снижается электростатическое взаимодействие растворенных веществ между собой и с молекулами растворителя. Установленный размер частиц указывает на то, что растворы являются коллоидными. Так, размер частиц в растворе на 4-е сутки со дня приготовления составляет ~ 70 нм, тогда как на 6-е сутки размер частиц достигает 96 нм. Изменение вязкости такого золя связано с ростом коллоидных частиц. Добавка же салициловой кислоты позволяет получать золи, у которых пленкообразующая способность формируется уже ко вторым суткам после их приготовления. Органические лиганды можно использовать не только в качестве кислотных остатков солей, но и в качестве растворителей. Таким лигандом является ацетилацетон. В работе [42] показана возможность получения высокоомных ( $5 \cdot 10^3$  кОм), прозрачных в видимой области спектра ( $T = 92\%$ ) пленок  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$  на стеклянных подложках из пленкообразующих ацетилацетоновых растворов на основе хлоридов олова(II, IV) и сурьмы(III). Пленкообразующая способность в таких растворах [43] формируется за счет электростатического взаимодействия сольватированных ионов хлора и комплексных ионов  $[\text{Sn}(\text{Hacac})_x]^{2+}$  ( $[\text{Sn}(\text{Hacac})_x]^{4+}$ ),  $[\text{Sb}(\text{acac})_n]^{(3-n)+}$ . По данным электрофореза растворы являются коллоидными и состоят из отрицательно заряженных частиц.

Стабилизации вязкости пленкообразующих растворов на основе тетрабутоксититана (ТБТ) способствует введение ТЭОС [21]. При одновременном введении в раствор двух пленкообразующих веществ –  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  – имеют место процессы их гидролиза, а также гомо- и менее выраженной гетероконденсации соответствующих гидроксопроизводных. Степень конденсации силоксановых цепочек снижается в присутствии тетрабутоксититана из-за участия катализатора (ионов лиония  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ ). Глубокому протеканию процессов гидролиза в спиртовых растворах способствует увеличение кислотности растворов за счет введения солей *d*-металлов. Хлорид кобальта(II) увеличивает степень гидролиза ТЭОС и ускоряет процессы конденсации его гидроксопроизводных в присутствии ТБТ [22, 23]. Это связано с увеличением в составе золя комплексных ионов  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Экспрессным критерием достижения равновесия в золе может являться электродный потенциал восстановления. В работе [24] показано, что ход зависимости значения электродного потенциала восстановления в спиртовом подкисленном растворе хлорида никеля(II) идентичен ходу изменения вязкости во времени. Добавка хлорида никеля(II) в раствор ТБТ в бутаноле с незначительным содержанием воды приводит к росту вязкости раствора и снижению его устойчивости. Добавка же хлорида олова(IV) в бутанольный раствор ТБТ не оказывает влияния на устойчивость золя, но незначительно повышает вязкость [25]. Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что гидролиз ТБТ и  $\text{SnCl}_4$  происходит в бутаноле с участием кристаллизационной воды  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Характерной особенностью зольей на основе оксохлорида циркония является значительно больший временной интервал сохранения пленкообразующих свойств. Данная особенность объясняется тем, что для ионов циркония в растворах характерно образование полиядерных кластеров [34, 44], причем эта структура сохраняется и при кристаллизации геля. Устойчивостью образующегося комплекса  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ , а также получающихся в процессе сольватации соединений вида  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)^{16-x}(C_2H_5OH)_x]^{8+}$  к гидролизу, видимо, и объясняется большой интервал сохранения пленкообразующих свойств золя на основе оксохлорида циркония. Рассчитанные константы равновесия и энергия Гиббса показали, что в системе на основе оксохлорида циркония идут параллельные процессы гидролиза и поликонденсации, что доказывает образование в растворе различного состава полиядерных устойчивых структур.

На основании проведенных исследований процессов, приводящих к формированию пленкообразующих свойств зольей, авторы разработали технологические схемы получения материалов со стабильными свойствами. Обобщенная технологическая схема приготовления зольей на примере зольей на основе ТЭОС и ТБТ (при равных концентрациях основного компонента золя и добавок к нему), обладающих пленкообразующей способностью, представлена на рис. 1.

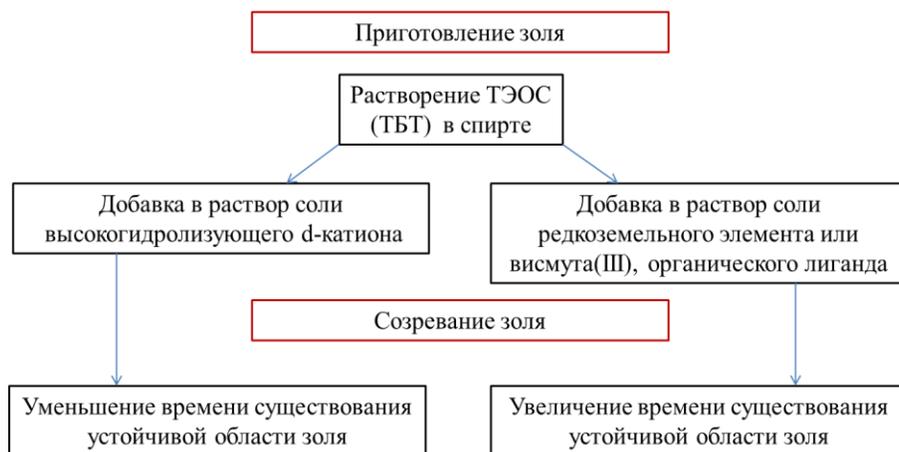


Рис. 1. Схема приготовления золя с разными временными интервалами устойчивой области пленкообразования

После достижения золем устойчивой области пленкообразования, которая характеризуется отсутствием изменения вязкости, электродного потенциала, размера коллоидной частицы, золь наносят на твердотельную подложку центрифугированием и вытягиванием. Данные методы нанесения не только позволяют получать сплошные пленки, но и дают возможность масштабировать нанесение. После нанесения золя пленки подвергаются сушке для удаления растворителя, при этом золь переходит в состояние

геля. Дальнейшая высокотемпературная обработка геля приводит к его полной термодеструкции и образованию оксидных фаз. Отмечено, что формируемая сетчатая структура золя с ТЭОС сохраняется и в оксидной пленке  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (рис. 2).

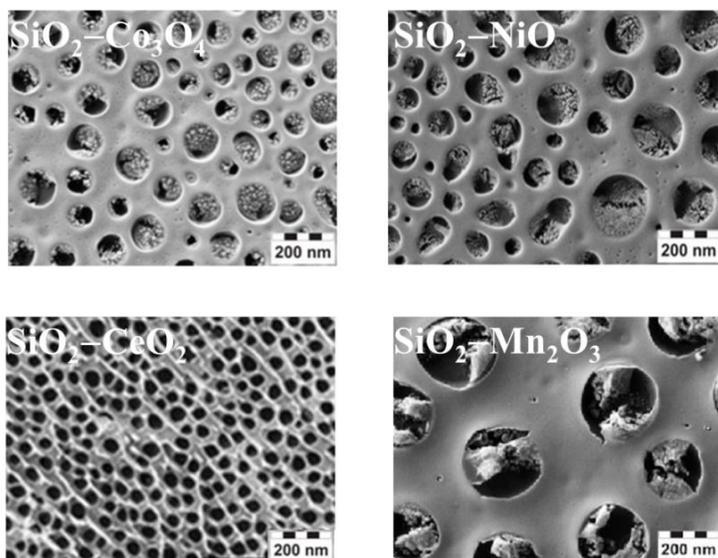


Рис. 2. Микрофотографии пленок с концентрацией  $\text{M}_x\text{O}_y$  20–30 мас. %

Согласно микрорентгеноспектральному анализу, в порах располагаются частицы оксидов металла, и их размер зависит от агломерата оксида. Уменьшение содержания добавки оксида металла приводит и к уменьшению пористости образцов.

Температурные режимы отжига гелей зависят от состава золя и полученных оксидных фаз, что, в свою очередь, определяет свойства пленок. Важным с технологической точки зрения параметром является и скорость нагрева в процессе отжига. Установлено, что нагревание геля на подложке со скоростью  $5\text{--}10^\circ/\text{мин}$  способствует формированию более сплошной и равномерной пленки оксида, чем отжиг геля при скорости нагрева  $14\text{--}20^\circ/\text{мин}$  [18, 40]. Более высокая скорость нагрева приводит к образованию в структуре пленок трещин, что вызвано процессами релаксации внутренних напряжений, развивающихся за счет различия коэффициентов термического расширения пленки и подложки. В работе [18] показано, что увеличение скорости нагрева до  $25^\circ/\text{мин}$  препятствует процессу слияния пор, что в случае системы  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  приводит к формированию пленок с плотной мелкопористой структурой.

В последнее время коллектив кафедры неорганической химии работает над созданием физико-химических основ низкотемпературного получения оптически прозрачных и проводящих наноструктурированных слоев оксидов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , в том числе модифицированных примесями *p*- и

*d*-элементов, которые являются перспективными материалами фотоанодов сенсibilизированных солнечных элементов. Имеется много работ по получению пленок такого состава с использованием золь-гель метода, однако температура получения проводящих и прозрачных оксидов составляет не менее 400–600°C [45–47]. Это серьезное препятствие для использования гибких прозрачных подложек фотоанода, выдерживающих температуру 200–300°C, при получении на них оксидных пленок. Ранее полученный научный задел по формированию пленкообразующей способности зольей на сегодняшний день позволил снизить температуру синтеза пленок ZnO и TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> до 350°C с сохранением их проводимости и прозрачности.

Из исследований, проводимых на кафедре неорганической химии Томского государственного университета, следует, что золь-гель метод представляет собой перспективный метод синтеза тонкопленочных оксидных материалов. Понимание химической сути процессов формирования зольей, приводящих к пленкообразующей способности, позволяет целенаправленно делать выбор состава золя, контролировать и управлять процессом поликонденсации, а также процессами гелеобразования в нем. Выбор добавок в состав основного компонента золя должен основываться на знании не только его растворимости, но и гидролизующей способности, что может изменить степень поликонденсации и агрегативную устойчивость золя. В качестве растворителя в составе золя может быть органический лиганд в жидком состоянии, который, помимо того что отвечает всем требованиям, предъявляемым к растворителям в золь-гель методе, способен вступать в реакции комплексообразования с пленкообразующим веществом. Структура золя определяет морфологию поверхности оксидных пленок.

#### Список источников

1. Periyasamy A.P., Venkataraman M., Kremenakova D., Militky J., Zhou Y. Progress in sol-gel technology for the coatings of fabrics, review // *Materials*. 2020. V. 13 (1838). P. 1–34.
2. Inayat A., Reinhardt B., Herwig J., Küster C., Uhlig H., Krenkel S., Raedlein E., Enke D. Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses // *New J. Chem*. 2016. V. 40. P. 4095–4114.
3. Kim H.K., Kang S.-J., Choi S.-K., Min Y.-H., Yoon C.-S. Highly efficient organic / inorganic hybrid nonlinear optic materials via sol-gel process: synthesis, optical properties, and photobleaching for channel waveguides // *Chem. Mater*. 1999. V. 11. P. 779–788.
4. Owens G.J., Singh R.K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C.-M., Mahapatra C., Kim H.-W., Knowles J.C. Sol-gel based materials for biomedical applications // *Prog. Mater. Sci*. 2016. V. 77. P. 1–79.
5. Aleksandrova M., Jivov B., Lakov L. Summary of sol-gel synthesis of materials with electronic applications // *Materials science*. 2020. V. 3. P. 83–85.
6. Jmal N., Bouaziz J. Fluorapatite-glass-ceramics obtained by heat treatment of a gel synthesized by the sol-gel processing method // *Mater. Sci. Eng*. 2017. V. 71. P. 279–288.
7. Borilo L.P., Kozik V.V., Lyutova E.S., Zharkova V.V., Brichkov A.S. Sol-gel production and properties of spherical biomaterials for the system TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>/CaO // *Glass and Ceramics*. 2019. V. 76 (7–8). P. 315–320.
8. Гребенщиков И.В., Власов А.Г., Непорент Б.С., Суйковская Н.В. Просветление оптики. М.: Гостехиздат, 1946. 126 с.

9. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л. : Химия, 1971. 230 с.
10. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М. : Энергия, 1973. 295 с.
11. Аткарская А.Б. Изменение свойств пленкообразующих растворов при старении // Стекло и керамика. 1977. № 10. С. 14–18.
12. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков : БИ, 1997. 143 с.
13. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2003. 134 с.
14. Козик В.В., Борило Л.П., Турецкова О.В. Тонкопленочные композиционные материалы на основе  $\text{SiO}_2$  и оксидов РЗЭ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4, № 3. С. 231–235.
15. Верещагин В.И., Козик В.В., Борило Л.П. и др. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.
16. Бричкова В.Ю., Бричков А.С., Егорова Л.А., Заболотская А.В., Иванов В.К. Исследование процессов формирования систем двойных оксидов кремния и *d*-металлов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. № 11. С. 139–142.
17. Бричкова В.Ю., Козик В.В., Борило Л.П. Синтез и изучение свойств тонкопленочной и дисперсной системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 6. С. 92–96.
18. Бричкова В.Ю. Технология и физико-химические свойства тонкопленочных материалов на основе двойных оксидов кремния и *d*-металлов : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2011. 22 с.
19. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н. Синтез и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных функциональных силикофосфатных материалов // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319, № 3. С. 43–47.
20. Кузнецова С.А., Халипова О.С., Козик В.В. Пленки на основе диоксида церия: получение, свойства, применение. Томск : Изд. Дом Том. гос. ун-та, 2016. 200 с.
21. Бричков А.С. Технология и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта : автореф. дис. ... канд. техн. наук; Томск, 2013. 22 с.
22. Бричков А.С. Процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов состава  $\text{Ti--Si--Co--O}$ , их газочувствительные свойства // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2013. № 4. С. 100–103.
23. Бричков А.С., Бричкова В.Ю., Козик В.В. Исследование процесса созревания пленкообразующих растворов на основе тетрабутоксититана, тетраэтоксилана и шестиводного хлорида кобальта(II) // Материалы Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». Кемерово, 2012. С. 72–75.
24. Шамсутдинова А.Н., Козик В.В. Получение и свойства тонких пленок на основе оксидов титана, кремния и никеля // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 24. С. 699–704.
25. Kuznetsova S., Khalipova O., Chen Y.-W., Kozik V. The joint effect of doping with tin(IV) and heat treatment on the transparency and conductivity of films based on titanium dioxide as photoelectrodes of sensitized solar cells // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2022. V. 13 (2). P. 193–205.
26. Кузнецова С.А., Борило Л.П. Получение золь-гель методом тонких пленок оксида индия с добавками олова на стеклянных подложках // Стекло и керамика. 2013. № 12. С. 8–12.
27. Кузнецова С.А., Малиновская Т.Д., Зайцева Е.С., Сачков В.И. Индийолово оксидные пленки, полученные из растворов на основе ацетилацетона // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 10. С. 1621–1624.

28. Кузнецова С.А., Малиновская Т.Д. Свойства нанопленок  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. Т. 3, № 4. С. 50–52.
29. Khalipova O.S., Kuznetsova S.A. Synthesis and properties of  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  films // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58 (8). P. 892–897.
30. Козик В.В., Чернов Е.Б., Борило Л.П., Турецкова О.В., Шульпеков А.М. Изучение физико-химических процессов в пленкообразующих этанольных растворах солей циркония, кобальта и свойства тонких пленок, полученных на их основе // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 2. С. 188–192.
31. Козик В.В., Кузнецова С.А., Борило Л.П. Получение пленок  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  из растворов комплексных соединений // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11, № 5. С. 739–742.
32. Dyukov V.V., Kuznetsova S.A., Borilo L.P., Kozik V.V. Film-forming capacity of  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Hf(IV)}$  acetyl acetonates // Russian Journal of Applied Chemistry. 2001. V. 74 (10). P. 1636–1640.
33. Козик В.В., Борило Л.Н., Чернов Е.Б., Лыскова Е.А. Тонкопленочные наносистемы на основе двойных оксидов циркония и германия // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309, № 5. С. 64–67.
34. Gryaznov R.V., Borilo L.P., Kozik V.V., Shul'pekov A.M. Thin  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  films prepared from solutions // Inorganic Materials. 2001. V. 37 (7). P. 698–701.
35. Силокановая связь / под ред. М.Г. Воронкова. Новосибирск : Наука, 1976. 413 с.
36. Borilo L.P., Kuznetsova S.A., Kozik V.V., Zabolotskaya A.V., Mal'chik A.G. Synthesis and properties of films in the  $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. V. 59 (10). P. 1065–1068.
37. Borilo L.P., Lyutova E.S. Synthesis and properties of bioactive thin-film materials based on the  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  and  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$  systems // Inorganic Materials. 2017. V. 53 (4). P. 400–405.
38. Petrovskaya T., Kuznetsova S., Borilo L., Kozik V. The processes in film-forming solution based on tetraethoxysilane, phosphoric acid and calcium chloride // AIP Conference Proc. 2016. V. 1772. P. 020006-1–020006-7.
39. Козик В.В., Петровская Т.С., Борило Л.П. Физико-химические процессы при формировании тонких пленок в системе  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53 (8). С. 120–124.
40. Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Kozik V.V. Composition and properties of  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  composite films prepared from film-forming solution // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. V. 59 (9). P. 913–917.
41. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М. : Мир, 1976. 596 с.
42. Кузнецова С.А., Малиновская Т.Д., Сачков В.И. Влияние структуры комплексных частиц в пленкообразующем растворе на структуру и свойства пленок  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 2. С. 105–108.
43. Кузнецова С.А., Мишенина Л.Н., Козик В.В. Формирование пленкообразующих ацетилацетоновых растворов  $\text{SnCl}_2\text{-2H}_2\text{O-SbCl}_3$  и  $\text{SnCl}_4\text{-SbCl}_3$  // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2013. № 6 (100). С. 131–135.
44. Kozik V.V., Borilo L.P., Shul'pekov A.M. Preparation, phase composition, and optical properties of thin  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  films // Inorganic Materials. 2001. V. 37 (1). P. 47–50.
45. Bose A.C., Kalpana D., Thangadurai P., Ramasamy S. Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  and fabrication of lithium cell using nano- $\text{SnO}_2$  // Power Sources. 2002. V. 107. P. 138–141.
46. Yang Y., Zhang Q., Zhang B., Mi W.B., Chen L., Li L., Zhao C., Diallo K.E.M., Zhang X.X. The influence of metal interlayers on the structural and optical properties of nano-crystalline  $\text{TiO}_2$  films // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 4532–4537.
47. Kaleji B.K., Sarraf-Mamoory R. Nanocrystalline sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  coatings: preparation, characterization and photo-catalytic performance // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 362–369.

## References

1. Periyasamy A.P.; Venkataraman M.; Kremenakova D.; Militky J.; Zhou Y. Progress in sol-gel technology for the coatings of fabrics, review. *Materials*. 2020, 13, 1838, 1–34.
2. Inayat A.; Reinhardt B.; Herwig J.; Küster C.; Uhlig H.; Krenkel S.; Raedlein E.; Enke D. Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses. *New J. Chem.* 2016, 40, 4095–4114.
3. Kim H. K.; Kang S.-J.; Choi S.-K.; Min Y.-H.; Yoon C.-S. Highly efficient organic/inorganic hybrid nonlinear optic materials via sol-gel process: synthesis, optical properties, and photobleaching for channel waveguides. *Chem. Mater.* 1999, 11, 779–788.
4. Owens G.J.; Singh R.K.; Foroutan F.; Alqaysi M.; Han C.-M.; Mahapatra C.; Kim H.-W.; Knowles J.C. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Prog. Mater. Sci.* 2016, 77, 1–79.
5. Aleksandrova M.; Jivov B.; Lakov L. Summary of sol-gel synthesis of materials with electronic applications. *Materials science*. 2020, 3, 83–85.
6. Jmal N.; Bouaziz J. Fluorapatite-glass-ceramics obtained by heat treatment of a gel synthesized by the sol-gel processing method. *Mater. Sci. Eng.* 2017, 71, 279–288.
7. Borilo L.P.; Kozik V.V.; Lyutova E.S.; Zharkova V.V.; Brichkov A.S. Sol-gel production and properties of spherical biomaterials for the system  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{CaO}$ . *Glass and Ceramics*. 2019, 76, 7–8, 315–320.
8. Grebenschikov I.V.; Vlasov A.G.; Neporent B.S.; Sujkovskaya N.V. *Prosvetlenie optiki [Optical illumination]*. M.: Gostexizdat, 1946. 126 p. (in Russian)
9. Sujkovskaya N.V. *Ximicheskie metody polucheniya tonkih prozrachnykh plenok [Chemical methods of obtaining thin transparent films]*. L.: Khimiya, 1971. 230 p. (in Russian)
10. Palatnik L.S.; Sorokin V.K. *Osnovy plenochного poluprovodnikovogo materialovedeniya [Fundamentals of film semiconductor materials science]*. M.: Energiya, 1973. 295 p. (in Russian)
11. Atkarskaya A.B. *Izmenenie svojstv plenkoobrazuyushchix rastvorov pri starenii [Changes in the properties of film-forming solutions during aging]*. *Steklo i keramika*. 1977, 10, 14–18. (in Russian)
12. Semchenko G.D. *Zol'-gel' process v keramicheskoy tekhnologii [Sol-gel process in ceramic technology]*. Xar'kov, 1997. 143 p. (in Russian)
13. Borilo L.P. *Tonkopenochnye neorganicheskie nanosistemy [Thin-film inorganic nanosystems]*. Tomsk: Izd-vo Tomskogo gos. Universiteta, 2003. 134 p. (in Russian)
14. Kozik V.V.; Borilo L.P.; Tureczkova O.V. *Tonkopenochnye kompozitsionnye materialy na osnove  $\text{SiO}_2$  i oksidov RZE' [Thin-film composites based on  $\text{SiO}_2$  and REE oxides]*. *Kondensirovannye sredy imezhfaznye granicy*. 2002, 4, 3, 231–235. (in Russian)
15. Vereshagin V.I.; Kozik V.V.; Borilo L.P. i dr. *Polifunktsionalnye neorganicheskie materialy na osnove prirodnykh i iskusstvennykh soedinenij [Polyfunctional inorganic materials based on natural and synthetic compounds]*. Tomsk: Izd-vo TGU, 2002. 359 p. (in Russian)
16. Brichkova V.Yu.; Brichkov A.S.; Egorova L.A.; Zabolotskaya A.V.; Ivanov V.K. *Issledovanie processov formirovaniya sistem dvoynnykh oksidov kremniyai d-metallov [Study of the formation of double silicon and d-metal oxide systems]*. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2011, 11, 139–142. (in Russian)
17. Brichkova V.Yu.; Kozik V.V.; Borilo L.P. *Sintez i izuchenie svojstv tonkopenochnoyi dispersnoy sistemy  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [Synthesis and study of properties of  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  thin film and disperse system]*. *Izvestiya Tomskogo politexnicheskogo universiteta*. 2004, 307, 6, 92–96. (in Russian)
18. Brichkova V.Yu. *Texnologiya i fiziko-khimicheskie svojstva tonkopenochnykh materialov na osnove dvoynnykh oksidov kremniyai d-metallov [Technology and physicochemical properties of thin-film materials based on double silicon and d-metal oxides]*. Referat dissertatsii na soiskanie uchenoy stepeni kand. tehn. nauk. – Tomsk, 2011. 22 p. (in Russian)
19. Borilo L.P.; Petrovskaya T.S.; Lyutova E.S.; Spivakova L.N. *Sintez i fizikokhimicheskie svojstva tonkopenochnykh i dispersnykh funktsionalnykh silikofosfatnykh materialov [Synthesis*

- and physicochemical properties of thin-film and dispersed functional silicophosphate materials]. *Izvestiya Tomskogo politexnicheskogo universiteta*. 2011, 319, 3, 43–47. (in Russian)
20. Kuzneczoza S.A.; Xalipova O.S.; Kozik V.V. Plenki na osnove dioksida ceriya: poluchenie, svoystva, primeneniye [Cerium dioxide-based films: production, properties, applications]. Tomsk: Izdatel'skij dom Tomskogo gosudarstvennogo universiteta, 2016. 200 p. (in Russian)
  21. Brichkov A.S. Texnologiya i fiziko-ximicheskie svoystva tonkoplenochny`x idispersnyx materialov na osnove oksidov titana, kremniya i kobaľta [Technology and physical and chemical properties of thin films and dispersed materials based on titanium, silicon and cobalt oxides] avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kand. tehn. nauk Tomsk, 2013; 22 p. (in Russian)
  22. Brichkov A.S. Processy formirovaniya tonkoplenochnyx i dispersnyx materialov sostava Ti–Si–Co–O, ix gazochuvstvitelnye svoystva [Formation processes of thin-film and dispersed materials of Ti–Si–Co–O composition, their gas-sensitive properties]. *Vestnik KuzGTU*. 2013, 4, 100–103. (in Russian)
  23. Brichkov A.S.; Brichkova V.Yu.; Kozik V.V. Issledovanie processa sozrevaniya plenkoobrazuyushhix rastvorov na osnove tetrabutoksititana, tetraetoksisilana i shestivodnogo xlorida kobaľta(II) [Study of the maturation process of film-forming solutions based on tetrabutoxytitanium, tetraethoxysilane, and hexavalent cobalt(II) chloride]. *Materialy Vserossijskoj konferencii «Ximiya i ximicheskaya texnologiya: dostizheniya i perspektivy»*. Kemerovo, 2012. P. 72–75. (in Russian)
  24. Shamsutdinova A.N.; Kozik V.V. Poluchenie i svoystva tonkix plenok na osnove oksidov titana kremniya i nikelya [Preparation and properties of thin films based on titanium silicon and nickel oxides]. *Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya*. 2016, 24, 699–704. (in Russian)
  25. Kuznetsova S.; Khalipova O.; Chen Y.-W.; Kozik V. The joint effect of doping with tin(IV) and heat treatment on the transparency and conductivity of films based on titanium dioxide as photoelectrodes of sensitized solar cells. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2022, 13 (2), 193–205.
  26. Kuzneczoza S.A.; Borilo L.P. Poluchenie zol-gel metodom tonkix plenok oksida indiya s dobavkami olova na steklyannyx podlozhkax [Sol-gel fabrication of indium oxide thin films with tin additives on glass substrates]. *Steklo i keramika*. 2013, 12, 8–12. (in Russian)
  27. Kuzneczoza S.A.; Malinovskaya T.D.; Zajceva E.S.; Sachkov V.I. Indijolovo oksidnye plenki, poluchennye iz rastvorov na osnove acetylacetonata [Indium-tin oxide films obtained from acetylacetonate-based solutions]. *Zhurnal prikladnoj ximii*. 2004, 77, 10, 1621–1624. (in Russian)
  28. Kuzneczoza S.A.; Malinovskaya T.D. Svoystva nanoplenok SnO<sub>2</sub>:Sb, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn [Properties of SnO<sub>2</sub>:Sb, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn nanofilms]. *Fundamentalnye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2006, 3, 4, 50–52. (in Russian)
  29. Khalipova O.S.; Kuznetsova S.A. Synthesis and properties of CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> films. *Russian journal of inorganic chemistry*. 2013, 58, 8, 892–897.
  30. Kozik V.V.; Chernov E.B.; Borilo L.P.; Tureczkova O.V.; Shulpekov A.M. Izuchenie fiziko-ximicheskix processov v plenkoobrazuyushhix etanolnyx rastvorax solej cirkoniya, kobaľta i svoystva tonkix plenok, poluchennyx na ix osnove [Study of physical and chemical processes in film-forming ethanol solutions of zirconium and cobalt salts and properties of thin films obtained on their basis]. *Zhurnal prikladnoj ximii*. 2004, 77, 2, 188–192. (in Russian)
  31. Kozik V.V.; Kuzneczoza S.A.; Borilo L.P. Poluchenie plenok ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> iz rastvorov kompleksnyx soedinenij [Obtaining of ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> films from complex compound solutions]. *Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya*. 2003, 11, 5, 739–742. (in Russian)
  32. Dyukov V.V.; Kuznetsova S.A.; Borilo L.P.; Kozik V.V. Film-forming capacity of Sn(II), Zr(IV), Hf(IV) acetylacetonates. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2001, 74, 10, 1636–1640.

33. Kozik V.V.; Borilo L.N.; Chernov E.B.; Lyskova E.A. Tonkoplenochnye nanosistemy na osnove dvoynyx oksidov cirkoniya i germaniya [Thin-film nanosystems based on double zirconium and germanium oxides]. *Izvestiya Tomskogo politexnicheskogo universiteta*. 2006, 309, 5, 64–67. (in Russian)
34. Gryaznov R.V.; Borilo L.P.; Kozik V.V.; Shul'pekova A.M. Thin  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  films prepared from solutions. *Inorganic Materials*. 2001, 37, 7, 698–701.
35. Siloksanovaya svyaz [Siloxane bonding]. Pod red. M.G. Voronkova. – Novosibirsk: Nauka, 1976. 413 p. (in Russian)
36. Borilo L.P.; Kuznetsova S.A.; Kozik V.V.; Zabolotskaya A.V.; Mal'Chik A.G. Synthesis and properties of films in the  $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014, 59, 10, 1065–1068.
37. Borilo L.P.; Lyutova E.S. Synthesis and properties of bioactive thin-film materials based on the  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  and  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$  systems. *Inorganic Materials*. 2017, 53, 4, 400–405.
38. Petrovskaya T.; Kuznetsova S.; Borilo L.; Kozik V. The processes in film-forming solution based on tetraethoxysilane, phosphoric acid and calcium chloride. *AIP Conference Proceeding*. 2016, 1772, 020006-1–020006-7.
39. Kozik V.V.; Petrovskaya T.S.; Borilo L.P. Fiziko-ximicheskie processy pri formirovanii tonkixplenok v sisteme  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  [Physical and chemical processes during thin film formation in the  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  system]. *Ximiya i ximicheskaya texnologiya*. 2010, 53, 8, 120. (in Russian)
40. Khalipova O.S.; Kuznetsova S.A.; Kozik V.V. Composition and properties of  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  composite films prepared from film-forming solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014, 59, 9, 913–917.
41. Erdej-Gruz T. Yavleniya perenosa v vodnyx rastvorax [Transfer phenomena in aqueous solutions]. M.: Mir, 1976; 596 p. (in Russian)
42. Kuznecova S.A.; Malinovskaya T.D.; Sachkov V.I. Vliyanie struktury kompleksnyx chastic v plenkoobrazuyushhem rastvore na strukturu i svoystva plenok  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  [Influence of the structure of complex particles in film-forming solution on the structure and properties of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  films]. *Izvestiya TPU*. 2004, 307, 2, 105–108. (in Russian)
43. Kuznecova S.A.; Mishenina L.N.; Kozik V.V. Formirovanie plenkoobrazuyushhix acetilacetonovykh rastvorov  $\text{SnCl}_2\text{-2H}_2\text{O-SbCl}_3$  i  $\text{SnCl}_4\text{-SbCl}_3$  [Formation of film-forming acetylacetone solutions  $\text{SnCl}_2\text{-2H}_2\text{O-SbCl}_3$  and  $\text{SnCl}_4\text{-SbCl}_3$ ]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta*. 2013, 6 (100), 131–135. (in Russian)
44. Kozik V.V.; Borilo L.P.; Shul'pekova A.M. Preparation, phase composition, and optical properties of thin  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  films. *Inorganic Materials*. 2001, 37, 1, 47–50.
45. Bose A.C.; Kalpana D.; Thangadurai P.; Ramasamy S. Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  and fabrication of lithium cell using nano- $\text{SnO}_2$ . *Power Sources*. 2002, 107, 138–141.
46. Yang Y.; Zhang Q.; Zhang B.; Mi W.B.; Chen L.; Li L.; Zhao C.; Diallo K.E.M.; Zhang X.X. The influence of metal interlayers on the structural and optical properties of nano-crystalline  $\text{TiO}_2$  films. *Appl. Surf. Sci*. 2012, 258, 4532–4537.
47. Kaleji B.K.; Sarraf-Mamoory R. Nanocrystalline sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  coatings: preparation, characterization and photo-catalytic performance. *Mater. Res. Bull*. 2012, 47, 362–369.

**Сведения об авторах:**

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

**Халипова Ольга Сергеевна** – канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: Chalipova@mail.ru

**Лютова Екатерина Сергеевна** – канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: lyutova.tsu@mail.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:*

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

**Khalipova Olga S.** – PhD in Technical Sciences, assistant professor, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: Chalipova@mail.ru

**Lyutova Ekaterina S.** – PhD in Technical Sciences, assistant professor, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: lyutova.tsu@mail.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 14.05.2022; принята к публикации 09.09.2022  
The article was submitted 14.05.2022; accepted for publication 09.09.2022*

Научная статья

УДК 544.556.1

doi: 10.17223/24135542/27/4

## **Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом: влияние температуры реактора**

**Алена Валерьевна Лещик<sup>1</sup>, Андрей Николаевич Очередько<sup>2</sup>,  
Сергей Владимирович Кудряшов<sup>3</sup>, Андрей Юрьевич Рябов<sup>4</sup>,  
Татьяна Васильевна Петренко<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> ms.leshchik7@gmail.com*

*<sup>2</sup> andrew@ipc.tsc.ru*

*<sup>3</sup> s.v.kudryashov@gmail.com*

*<sup>4</sup> andrey@ipc.tsc.ru*

*<sup>5</sup> uvikon@ipc.tsc.ru*

**Аннотация.** Показана принципиальная возможность прямого окисления бензола в фенол воздухом в барьерном разряде в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия. Установлено, что контроль температуры реактора в процессе окисления бензола в плазме барьерного разряда целесообразен для управления как величиной конверсии бензола, так и составом продуктов реакции. Предложен возможный механизм процесса.

**Ключевые слова:** барьерный разряд, фенол, прямое окисление бензола

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

**Для цитирования:** Лещик А.В., Очередько А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Петренко Т.В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом: влияние температуры реактора // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 54–62. doi: 10.17223/24135542/27/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/27/4

## **Direct oxidation of benzene to phenol in a barrier discharge reactor: effect of reactor temperature**

**Alena V. Leshchik<sup>1</sup>, Andrey N. Ochered'ko<sup>2</sup>, Sergey V. Kudryashov<sup>3</sup>,  
Andrey Yu. Ryabov<sup>4</sup>, Tat'yana V. Petrenko<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Science Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> ms.leshchik7@gmail.com*

*<sup>2</sup> andrew@ipc.tsc.ru*

<sup>3</sup> s.v.kudrjashov@gmail.com

<sup>4</sup> andrey@ipc.tsc.ru

<sup>5</sup> uvikon@ipc.tsc.ru

**Abstract.** In this study, the influence of the reactor temperature on the main parameters of the benzene oxidation process in a barrier discharge was studied. When treated at atmospheric pressure plasma, are formed a liquid product and a precipitate. The resulting products were analyzed by GC, GC-MS, IR-spectroscopy and NMR. The results showed that under increase in the temperature of the plasma-chemical treatment of benzene leads to a decrease in the content of diatomic phenols in the reaction products.

**Keywords:** barrier discharge, phenol, direct oxidation of benzene

**Acknowledgments:** The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemical Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FWRN-2021-0003).

**For citation:** Leshchik, A.V., Ochered'ko, A.N., Kudryashov, S.V., Ryabov, A.Yu., Petrenko T.V. Direct oxidation of benzene to phenol in a barrier discharge reactor: effect of reactor temperature // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 54–62. doi: 10.17223/24135542/27/4

## Введение

Фенол является одним из крупнотоннажных продуктов органического синтеза, в настоящее время ~ 95% мирового объема фенола производится по кумольному методу. К преимуществу этого метода относят то, что наряду с фенолом образуется ацетон. Конверсия кумола в полезные продукты не превышает 5%, селективность по фенолу ~ 95% [1]. Однако высокие экономические затраты на проведение процесса заставляют исследователей искать новые пути получения фенола. Перспективным направлением считается прямое окисление бензола в фенол. Наряду с каталитическими способами активно разрабатываются плазмохимические методы [2, 3].

В работе [2] показана принципиальная возможность получения фенола из бензола с использованием барьерного разряда (БР). Однако исследователи отмечают, что окисление бензола всегда сопровождается образованием отложений на поверхности электродов реактора, что существенно снижает селективность процесса и делает энергозатраты на получение фенола неоправданно высокими. Это способствовало тому, что основной фокус исследований сместился на разработку процессов очистки промышленных газов от примеси бензола [4]. Причиной низкой селективности плазмохимических процессов в первую очередь является отсутствие эффективного канала вывода продуктов реакции из зоны действия разряда, а также недостаточность данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений в электрических разрядах.

Авторами предложен способ увеличения селективности плазмохимических реакций с участием органических соединений в БР, заключающийся в подавлении процесса их полимеризации на поверхности электродов

реактора [5, 6]. БР возбуждается между электродами, покрытыми стекающей по ним пленкой из жидкого углеводорода (УВ) или воды. Образующиеся под действием БР продукты реакции растворяются в пленке и эффективно удаляются из разрядной зоны реактора, не подвергаясь дальнейшим превращениям.

В данной работе представлены результаты экспериментов по прямому окислению бензола в фенол воздухом в БР. Использование воздуха в качестве окислителя представляло интерес как с практической точки зрения, поскольку он дешевле кислорода, так и для выявления особенностей механизма окисления бензола.

Эксперименты проведены на установке, которая подробно описана в работах [5, 6]. Анализ состава продуктов реакции проводился с использованием хроматографа HP 6890 и хромато-масс-спектрометра Termo Scientific DFS.

Качественный анализ продуктов реакции с высокой молекулярной массой и твердых продуктов выполнен на ЯМР-Фурье спектрометре Bruker AVANCE AV300, ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700. УФ-спектры регистрировали на UV/VIS-спектрофотометре UVIKON 943. Элементный анализ проводили на приборе Vario EL Cube.

Поверхность и размеры твердых образцов исследованы с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D, вес измерен с помощью лабораторных электронных весов Sartorius RC 210P.

Конверсия бензола ( $X$ , мас. %) рассчитана по формуле

$$X = \frac{M_{\text{прод}}}{M} \times 100\%,$$

где  $M_{\text{прод}}$  – масса продуктов реакции, мг;  $M$  – масса исходного углеводорода, мг.

Содержание продуктов реакции в послереакционной смеси ( $S$ , мас. %) определено по выражению

$$S = \frac{M_i}{M_{\text{прод}}} \times 100\%,$$

где  $M_i$  – масса  $i$ -го продукта реакции, мг.

Энергетические затраты на превращение исходного углеводорода ( $P$ , кВт·ч/кг) рассчитаны по формуле

$$P = \frac{Wt}{M_{\text{прод}}},$$

где  $W$  – активная мощность разряда, Вт;  $t$  – продолжительность эксперимента, с.

Методики регистрации электрических параметров разряда и расчета активной мощности подробно описаны в работах [5, 6].

Во всех экспериментах объемный расход бензола составлял 0,26 см<sup>3</sup>/мин, кислорода (воздуха) – 60 см<sup>3</sup>/мин, время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора – 10,5 с. Температура стенок реактора – 20°C, давление – атмосферное. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не

превышала 10 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц. Активная мощность БР составляла 1,8 Вт.

### Результаты и их обсуждение

В условиях эксперимента начальная концентрация бензола в исходной смеси контролировалась изменением температуры стенок реактора. Температуру регулировали в пределах от 10 до 40°C, что соответствовало диапазону начальных концентраций бензола в исходной смеси  $2,0 \cdot 10^{-4}$ – $7,3 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>.

Окисление бензола в БР воздухом сопровождается образованием фенолов различного строения. Основным продуктом окисления является фенол (до 80 мас. %). В незначительном количестве обнаружены двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон), также обнаружены пирокатехин, *o*-гидроксифенил, бифенил и другие соединения (рис. 1).

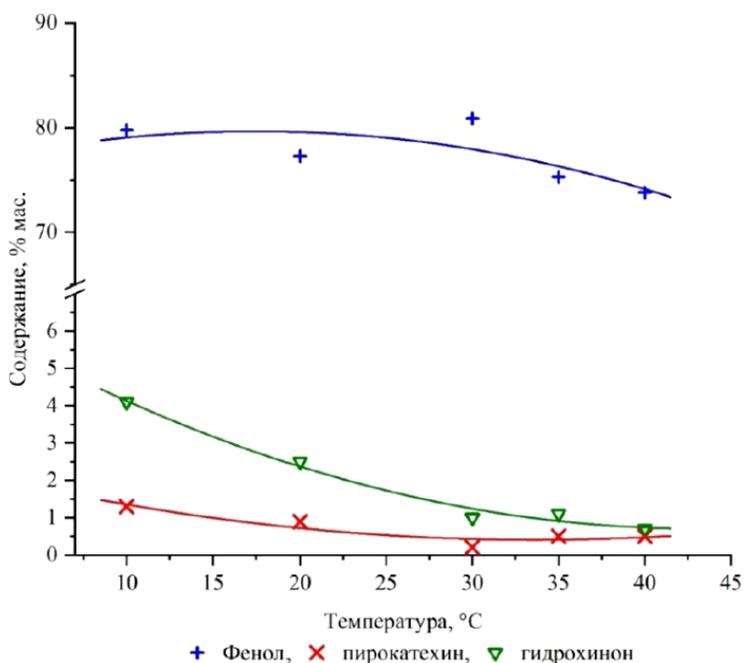


Рис. 1. Температурная зависимость содержания основных продуктов окисления бензола при его окислении воздухом в БР

В результате экспериментов установлено, что в исследуемом диапазоне температур конверсия бензола возрастает с 0,4 до 0,5 мас. %, что соответствует энергозатратам на его превращение ~ 30 и 25 кВт·ч/кг. При самой низкой температуре реактора в смеси продуктов окисления бензола содержание двухатомных фенолов больше, чем при самой высокой температуре исследованного диапазона (см. рис. 1). В частности, содержание гидрохинона возрастает в 4 раза.

Окисление бензола воздухом сопровождается образованием осадка, количество которого не превышает 13 мас. % относительно продуктов, собираемых в виде раствора в бензоле. На рис. 2 приведены изображения осадка, полученные на электронном микроскопе. Осадок представляет собой агрегаты из сферических частиц диаметром 1–5 мкм.

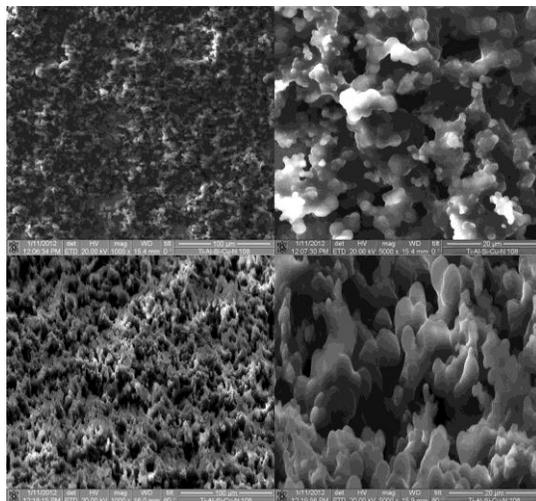


Рис. 2. Осадок, образовавшийся при окислении бензола воздухом (электронный микроскоп)

Для исследования осадков использовались оптические методы, элементный анализ и анализ литературных данных, а также ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопия. Было установлено, что в молекулярной структуре осадка содержатся фенольные и карбонильные группы. Так, в осадке были обнаружены гидрохинон и ризорцин, что можно объяснить их плохой растворимостью в бензоле. Также обнаружены фенохинон и полигидрохинон, которые могли образоваться при дальнейшем окислении двухатомных фенолов. Помимо этого, по результатам элементного анализа в состав осадка, полученного в среде воздуха, кроме вышеперечисленных соединений входит соединение, содержащее азот. Наличие полосы поглощения в УФ-спектрах осадка характерно как для аминифенолов, так и нитрозофенолов.

Несмотря на меньшее содержание кислорода в воздухе и снижение конверсии бензола при его окислении воздухом в БР содержание фенола в составе продуктов окисления бензола незначительно возрастает. Этот факт невозможно объяснить только с точки зрения более низкой концентрации кислорода в воздухе, поскольку из данных о плазмохимическом синтезе озона из воздуха известно и о влиянии на процесс содержащегося в воздухе азота [7].

Полученные результаты исследования процесса окисления бензола в плазме БР позволяют предположить вероятный механизм образования фенола.

Из данных о реакциях в низкотемпературной плазме известно, что инициирование химических превращений при этом происходит при воздействии

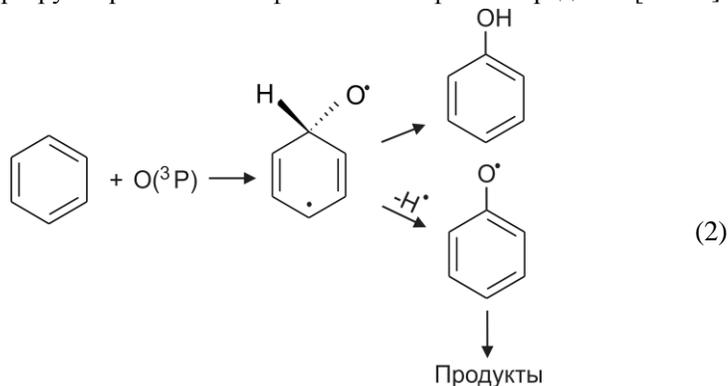
электронов разряда на молекулы исходной смеси [4, 7]. Затем частицы, образовавшиеся на стадии разрядного инициирования реакции, участвуют в дальнейших химических превращениях с образованием стабильных продуктов.

Анализ потерь энергии электронов БР при столкновении с молекулами исходной парогазовой смеси позволяет оценить состав частиц, образовавшихся на стадии разрядного инициирования реакции, и дальнейшее направление ее протекания [8–11].

Под действием БР молекулы кислорода диссоциируют преимущественно с образованием атомарного кислорода в основном состоянии  $O(^3P)$  [3]:



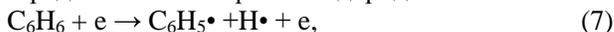
Присоединение образовавшегося атомарного кислорода к углеродному атому двойной связи молекулы бензола приводит к образованию аддукта, который затем перегруппировывается в фенол либо в фенокси радикал [12–14]:



Как следует из данных работы [3], нельзя исключать образование фенола и по радикально-цепному механизму:



Кроме того, согласно данным работы [12], молекула бензола из электронно-возбужденного состояния может диссоциировать с преимущественным образованием фенильного радикала и атомарного водорода:



который при взаимодействии с кислородом также может давать фенол по реакциям (3)–(5) или другие обнаруженные продукты [12–14].

Образование осадка при окислении бензола воздухом, вероятно, можно связать с дополнительным каналом превращения аддукта атомарного кислорода и бензола, приводящим к его деструкции. При этом, исходя из ранее сделанного авторами предположения о механизме окисления пропилена [5], где показано, что возбужденные молекулы азота влияют на содержание продуктов его окисления, в том числе на направление изомеризации аддукта пропилена и атомарного кислорода, можно предположить, что реакция возбужденных молекул азота с аддуктом атомарного кислорода и бензола и

есть тот дополнительный канал его превращений, который приводит к образованию отличных от фенола продуктов и осадка.

В целом эффект образования осадка при окислении бензола воздухом представляет интерес для выяснения особенностей механизма окисления ароматических углеводородов и получения новых данных о процессах самоорганизации в БР, но негативно влияет на возможные практические применения в будущем.

### **Заключение**

Таким образом, контроль температуры реактора в процессе окисления бензола воздухом в плазме БР целесообразен для управления как величиной конверсии бензола, так и составом продуктов реакции. Окисление бензола сопровождается образованием незначительного количества осадка. Осадок представляет собой агрегаты из сферических частиц диаметром 1–5 мкм, содержит фенольные и карбонильные группы и обладает сложной структурой. Предложен возможный механизм прямого окисления бензола в БР, согласно которому образование фенола происходит преимущественно в результате присоединения атомарного кислорода, образовавшегося под действием электронов БР, к двойной связи бензола.

Полученные экспериментальные данные показывают принципиальную возможность разработки новых экологически чистых методов получения фенола из бензола с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы электрических разрядов, например БР.

### **Список источников**

1. Schmidt R.J. Industrial catalytic processes – phenol production // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 280. № 1. P. 89–103.
2. Ascenzi D., Franceschi P., Guella G., Tosi P. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. role of radical and ionic routes // *J. Phys. Chem.* 2006. V. A 110. P. 7841–7847. doi: 10.1021/jp062406p
3. Dey G.R., Sharma A., Pushpa K.K., Das T.N. Variable products in dielectric-barrier discharge assisted benzene oxidation // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 178. P. 693–698.
4. Franceschi P., Guella G., Scarduelli G., Tosi P., Dilecce G., De Benedictis S. Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene // *Plasma Process. Polym.* 2007. V. 4 (5). P. 548–555.
5. Kudryashov S., Ochered'ko A., Ryabov A., Shchyogoleva G. Oxidation of Propylene with Oxygen and Air in a Barrier Discharge in the Presence of Octane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2011. V. 31. P. 649–661.
6. Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. Art. 025205.
7. Kogelschatz U. Effect of Electron and/or Ion Nonthermality on Dust Acoustic Wave Propagation in a Complex Plasma in Presence of Positively Charged Dust Grains Generated by Secondary Electron Emission Process // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. P. 1–46. doi: 10.1023/A:1022470901385
8. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann Equation to Obtain Electron Transport Coefficients and Rate Coefficients for Fluid Models // *Plasma Sources Science and Technology.* 2005. V. 14. P. 722–733.

9. Viehland database // LXCat team. 2022. URL: <https://nl.lxcata.net/contributors/>
10. Sanches I.P., Sugohara R.T., Rosani L., Lee M.T., Iga I. Cross sections for elastic electron collisions on two hydrocarbon compounds: *n*-butane and benzene in the intermediate-energy range // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2008. V. 41. Art. 185202.
11. Bettoga M., Winstead C., McKoy V. Elastic scattering of low-energy electrons by benzene // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112 (20). P. 8806–8812.
12. Cvetanovic R.J. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(<sup>3</sup>P) with unsaturated hydrocarbons // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1987. V. 16. P. 261–326.
13. Taatjes C.A., Osborn D.L., Selby T.M. [et al.] Products of the Benzene + O(<sup>3</sup>P) Reaction // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114 (9). P. 3355–3370.
14. Nguyen T.L., Peeters J., Vereecken L. Theoretical reinvestigation of the O(<sup>3</sup>P) + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> reaction: Quantum chemical and statistical rate calculations // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 19. P. 3836–3849.

### References

1. Schmidt R.J. Industrial catalytic processes – phenol production // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 280. № 1. P. 89–103.
2. Ascenzi D., Franceschi P., Guella G., Tosi P. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. role of radical and ionic routes // *J. Phys. Chem.* 2006. V. A 110. P. 7841–7847. doi: 10.1021/jp062406p
3. Dey G.R., Sharma A., Pushpa K.K., Das T.N. Variable products in dielectric-barrier discharge assisted benzene oxidation // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 178. P. 693–698.
4. Franceschi P., Guella G., Scarduelli G., Tosi P., Dilecce G., De Benedictis S. Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene // *Plasma Process. Polym.* 2007. V. 4 (5). P. 548–555.
5. Kudryashov S., Ochered'ko A., Ryabov A., Shchyogoleva G. Oxidation of Propylene with Oxygen and Air in a Barrier Discharge in the Presence of Octane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2011. V. 31. P. 649–661.
6. Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. Art. 025205.
7. Kogelschatz U. Effect of Electron and/or Ion Nonthermality on Dust Acoustic Wave Propagation in a Complex Plasma in Presence of Positively Charged Dust Grains Generated by Secondary Electron Emission Process // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. P. 1–46. doi: 10.1023/A:1022470901385
8. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann Equation to Obtain Electron Transport Coefficients and Rate Coefficients for Fluid Models // *Plasma Sources Science and Technology.* 2005. V. 14. P. 722–733.

### **Сведения об авторах:**

**Лещик Елена Валерьевна** – аспирант, ведущий инженер, Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: [ms.leshzhichik7@gmail.com](mailto:ms.leshzhichik7@gmail.com)

**Очередько Андрей Николаевич** – науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: [andrew@ipc.tsc.ru](mailto:andrew@ipc.tsc.ru)

**Кудряшов Сергей Владимирович** – д-р хим. наук, гл. науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: [s.v.kudrjashov@gmail.com](mailto:s.v.kudrjashov@gmail.com)

**Рябов Андрей Юрьевич** — науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: [andrey@ipc.tsc.ru](mailto:andrey@ipc.tsc.ru)

**Петренко Татьяна Васильевна** – науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: [uvikon@ipc.tsc.ru](mailto:uvikon@ipc.tsc.ru)

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

*Information about the authors:*

**Leshchik Alena V.** – PhD student, leading engineer, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: ms.leshchik7@gmail.com

**Ochered'ko Andrey N.** – sci. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

**Kudryashov Sergey V.** – Doctor of Chemical Sciences, ch. sci. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: s.v.kudryashov@gmail.com

**Ryabov Andrey Yu.** – scientific director. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

**Petrenko Tat'yana V.** – sci. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: uvikon@ipc.tsc.ru

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

*Статья поступила в редакцию 15.05.2022; принята к публикации 09.09.2022  
The article was submitted 15.05.2022; accepted for publication 09.09.2022*

Научная статья

УДК 621.3.032.35:546.47'221:539.211:544

doi: 10.17223/24135542/27/5

## **Физико-химия поверхности цинксulfидного люминофора, активированного медью**

**Тамара Сергеевна Минакова<sup>1</sup>, Валерия Дмитриевна Пахомова<sup>2</sup>**

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

*<sup>1</sup> tminakova@mail.tomsknet.ru*

*<sup>2</sup> lera.pakhomova.99@list.ru*

**Аннотация.** Изучены физико-химические свойства радиолюминофора ZnS:Cu, Cl, Br с содержанием меди 0; 0,01; 0,1 и 0,6 мас. %, синтезированного в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) путем прокаливания шихты в тигле под слоем активированного угля. В качестве дополнительной обработки шихта подвергалась электронно-лучевому модифицированию. Полученные люминофоры отжигались при температуре 650°C. Показано, что исследуемые образцы представляют собой полидисперсные порошки. С изменением концентрации меди изменяются размеры и формы кристаллов порошков люминофора. На кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора, определенное методом рН-метрии и индикаторным методом, влияют как содержание активатора, так и дисперсность образцов. Немаловажными факторами являются: образование при отжиге на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO или CuO, выделение дополнительной фазы Cu<sub>2</sub>S в дефектах и на поверхности частиц, различное содержание вюрцитной и сфалеритной фаз. В спектрах фотолюминесценции образцов наблюдаются две полосы – в «зеленой» и «синей» областях спектра, интенсивность которых меняется с изменением содержания меди.

**Ключевые слова:** радиолюминофор, полидисперсные порошки, кислотно-основная поверхность, фотолюминесценция

**Для цитирования:** Минакова Т.С., Пахомова В.Д. Физико-химия поверхности цинксulfидного люминофора, активированного медью // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 63–72. doi: 10.17223/24135542/27/5

## Physico-chemistry of the surface of zinc sulfide phosphor activated by copper

Tamara S. Minakova<sup>1</sup>, Valeria D. Pakhomova<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup> tminakova@mail.tomsknet.ru

<sup>2</sup> lera.paxomova.99@list.ru

**Abstract.** The physico-chemical properties of ZnS:Cu, Cl, Br radioluminophor, with copper content of 0; 0,01; 0,1 and 0,6 wt, % were studied. This radioluminophor was synthesized in СПБГТИ (ТУ) by calcination of load in crucible under the layer of activated carbon. Load processing was subjected to electron beam modification. The resulting phosphors were subjected to low-temperature annealing at temperature of 650 °C. It was shown, that the studied samples are polydisperse powders. The sizes and shapes of crystals of phosphor powders change with a change in copper concentration. The size The acid-base surface state of the phosphor samples, determined by pH-metry and the indicator method, is affected by both the content of activator and the samples dispersity. The formation of ZnO or CuO oxide compounds on the surface of phosphor particles during annealing, the precipitation of additional Cu<sub>x</sub>S phase in defects and on the particles surface, and the different content of wurtzite and sphalerite phases are important factors that influence on acid-base state of phosphor surface. In the photoluminescence spectra of the samples, two bands are observed in the green and blue regions of the spectrum, the intensity of which varies with the copper content.

**Keywords:** radioluminophor, polydisperse powders, acid-base surface, photoluminescence

**For citation:** Minakova, T.S., Pakhomova, V.D. Physico-chemistry of the surface of zinc sulfide phosphor activated by copper // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 63–72. doi: 10.17223/24135542/27/5

### Введение

Важный класс неорганических люминофоров – цинксульфидные люминофоров, применяющиеся в разных областях науки и техники. Их основой является сульфид цинка [1]. К настоящему времени цинксульфидные люминофоров используются в качестве электролюминофоров, катодлюминофоров, фотолюминофоров и радилюминофоров. Особое значение сегодня имеют радилюминофоров. Современные тенденции ведут к созданию твердотельных радиолуминосцентных источников света (ТРИС) на основе радиоактивного изотопа. Основная конструкционная идея ТРИС заключается в том, что радиоизотоп сорбируется из газовой или жидкой фазы на неорганический носитель, который представляет собой матрицу-носитель. В качестве неорганического носителя как раз и выступает люминофор сульфид цинка состава ZnS:Cu. Несмотря на то, что к настоящему времени лучшие

яркостные и спектральные характеристики проявляют люминофоры состава ZnS:Cu, и они требуют усовершенствования [2].

В связи с этим целью данной работы является выявление влияния различного содержания меди и условий обработки на изменение люминесцентных и физико-химических свойств радиолюминофора ZnS:Cu.

### **Объекты исследования**

Объекты исследования – люминофоры состава ZnS:Cu, Cl, Br с содержанием меди 0; 0,01; 0,1 и 0,6 мас. %, синтезированные путем прокаливания шихты, состоящей из ZnS, S, CuCl, NH<sub>4</sub>Br, в тигле под слоем активированного угля. В качестве дополнительной обработки шихта подвергалась электронно-лучевому модифицированию путем облучения на среднеэнергетическом ускорителе электронов резонансно-трансформаторного типа при энергии электронов 900 кэВ и дозе облучения 60 Мрад. Полученные люминофоры подвергались низкотемпературному отжигу при температуре 650°C. После синтеза и обработки все люминофоры были отмыты от примесных фаз, способствующих тушению люминесценции, в аммиачном растворе. Синтез люминофоров ZnS:Cu, Cl, Br с разным содержанием меди осуществлялся в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) [2].

### **Методы исследования**

Анализ микроструктуры образцов проводился методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа HitachiTM-1000.

Общее кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора определялось методом рН-метрии. Измерение значений рН и их изменения во времени проводилось с помощью иономера «Анион-4111» с использованием комбинированного рН-электрода общего назначения ЭСК-10601/7 со стеклянным корпусом и сферической мембраной. Иономер фиксирует изменение кислотности в суспензии люминофора до наступления адсорбционно-десорбционного равновесия. Значение рН в этот момент представляет собой величину рН изоионной точки – значения рН, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела.

Функциональный состав поверхности люминофоров исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины  $pK_a$  с применением спектрофотометра SOLARPB 2201

Для определения фотолюминесцентных свойств исследуемых люминофоров снимались спектры возбуждения и люминесценции на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). По спектрам определяли количество и спектральное положение максимумов в спектрах возбуждения и люминесценции, интенсивность.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии исследуемых образцов: ZnS:Cu (с 0% Cu), ZnS:Cu (с 0,01% Cu), ZnS:Cu (с 0,1% Cu), ZnS:Cu (с 0,6% Cu). Анализ микрофотографий образцов люминофора показывает, что образцы ZnS:Cu (с 0% Cu) и ZnS:Cu (с 0,01% Cu) состоят из частиц и агломератов частиц неправильной формы и разного размера, имеют четкую огранку и различимые отдельные частицы. Образец ZnS:Cu (с 0,1% Cu) имеет более однородные частицы, в нем также преобладают частицы мелкого размера. Образец ZnS:Cu (с 0,6% Cu) состоит из частиц неправильной формы с различимыми отдельными частицами и четкой огранкой; кроме того, у данного образца наблюдаются наиболее крупные размеры отдельных частиц по сравнению с остальными образцами (5–8 мкм). Наиболее тонкодисперсным является образец ZnS:Cu (с 0,1% Cu) с размерами частиц 1–2 мкм и агрегатами частиц с размерами 3–6 мкм. Образец ZnS:Cu (с 0,01% Cu) занимает промежуточное место по размерам частиц (1–4 мкм), в нем присутствуют крупные агрегаты из сросшихся частиц размером более 10 мкм. Образец ZnS:Cu (с 0% Cu) также занимает промежуточное положение с размерами частиц 1,5–5 мкм и крупными агрегатами более 10 мкм.

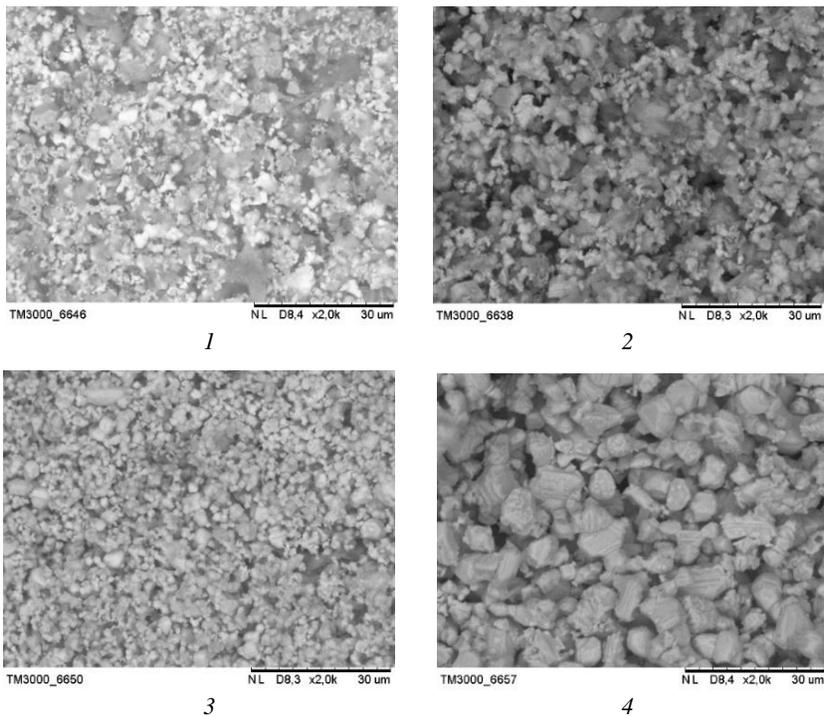


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца люминофора с разным содержанием меди:  
1 – ZnS:Cu с 0 мас. % Cu; 2 – ZnS:Cu с 0,01 мас. % Cu;  
3 – ZnS:Cu с 0,1 мас. % Cu; 4 – ZnS:Cu с 0,6 мас. % Cu

Результаты проведенного кислотно-основного анализа методом рН-метрии представлены в табл. 1; на рис. 2 показаны кинетические кривые, построенные по результатам анализа.

Таблица 1

Значения рН<sub>иит</sub> для образцов люминофоров ZnS:Cu с разным содержанием активатора меди

Образец	ZnSCu (0% Cu)	ZnSCu (0,01% Cu)	ZnSCu (0,1% Cu)	ZnSCu (0,6% Cu)
рН <sub>иит</sub>	7,7	8,0	6,6	6,1

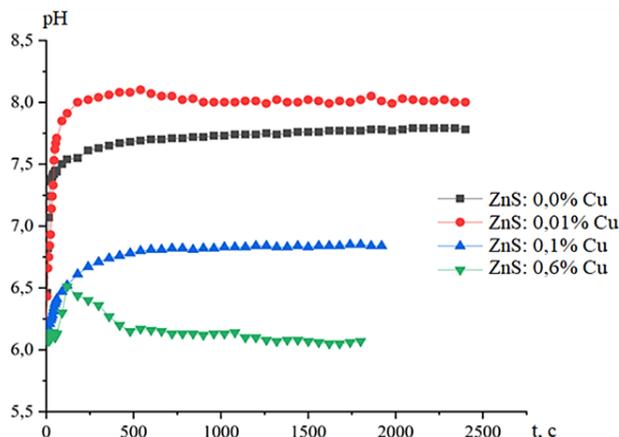


Рис. 2. Кинетические кривые изменения рН водной суспензии образцов люминофоров с разным содержанием меди

Кинетические кривые показывают, что у образцов с содержанием меди 0,1 и 0,6 мас. % с увеличением концентрации меди в люминофоре рН<sub>иит</sub> смещается в слабокислую область, с то время как рН<sub>иит</sub> у образцов с содержанием меди 0 и 0,01 мас. % смещается в более основную область.

Чистый vZnS является твердой кислотой с рН<sub>иит</sub> 3,8–4,5. Но состав шихты и методы обработки люминофора оказывают на кислотно-основные свойства сильное влияние. Отжиг приводит к образованию на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO или CuO и выделению дополнительной фазы Cu<sub>x</sub>S в дефектах и на поверхности частиц. Кроме того, лучевая обработка способствует образованию на поверхности частиц и внутренних дефектах дополнительной фазы Cu<sub>x</sub>S, которая, наоборот, приводит к усилению кислотных свойств. CuO, основной оксид, смещает рН<sub>иит</sub> ZnS:Cu в сторону основных свойств. К тому же приводит и образование ZnO, имеющего более основной характер, чем ZnS. Также возможно образование брнстедовских оснований – ОН-группы на поверхностных атомах цинка: Zn–ОН.

Однако с увеличением концентрации меди в ряду образцов 1–6–9 происходит усиление кислотных свойств, а не основных, что свидетельствует об образовании Cu<sub>x</sub>S, имеющего более кислый характер и смещающего рН<sub>иит</sub> в более кислую область, а также о формировании на поверхности брнсте-

довских кислотных центров  $ZnO-H^+$  и  $H^+-OZnO-H^+$ . Смещение в кислую область может быть связано и с образованием бренстедовских кислотных центров  $Cu_xS-OH$  –  $OH$ -группы, связанной с поверхностным атомом серы в составе сульфида меди. Очевидно, что с увеличением концентрации меди увеличивается и содержание бренстедовских кислотных центров  $Cu_xS-OH$ .

В ряду образцов 1–2, наоборот, при повышении концентрации меди  $pH_{ИИТ}$  смещается в более основную область. Вероятно, это связано со смесью вюрцитной и сфалеритной фаз. Увеличение содержания меди приводит к преобладанию сфалеритной фазы, а сфалеритная фаза как раз и показывает щелочную реакцию в суспензии, и малого количества меди недостаточно, чтобы образующийся сульфид меди компенсировал основность сфалеритной фазы. При дальнейшем увеличении концентрации меди образуется больше фазы сульфида меди, благодаря чему  $pH_{ИИТ}$  сдвигается в кислотную область.

На рис. 3 показано распределение активных центров на поверхности образцов радиоломинофора с разным содержанием меди. Видно, что на поверхности радиоломинофоров  $ZnS:Cu$  присутствуют центры четырех типов: льюисовские основные –  $S$  ( $pKa$   $-0,29$ ); бренстедовские сильно основные  $Zn-OH$  ( $pKa$  от  $+8,25$  до  $+10,5$ ); бренстедовские сильно кислотные  $Cu_xS-H$ , ( $pKa$  от  $+1,3$  до  $+3,56$ ); бренстедовские слабо кислотные ( $pKa$  от  $+4$  до  $+7$ ). В табл. 2 показано суммарное количество адсорбированных индикаторов со значением  $pKa$  в интервале от  $-0,29$  до  $+10,5$ , т.е. общее количество бренстедовских и льюисовских центров на поверхности люминофоров, отличающихся разным содержанием активатора [3].

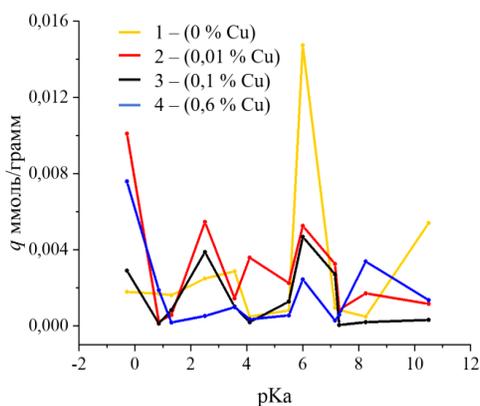


Рис. 3. Распределение центров адсорбции (РЦА) на поверхности образцов люминофора  $ZnS:Cu$

Таблица 2

**Результаты расчета суммарного количества сорбированных индикаторов на люминофоре  $ZnSCu$  при разном содержании активатора меди**

$pKa$ индикаторов от $-0,29$ до $+10,5$	$\sum qpKa$ , ммоль/г			
	$ZnSCu$ (0%)	$ZnSCu$ (0,01%)	$ZnSCu$ (0,1%)	$ZnSCu$ (0,6%)
	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$

В ходе исследования образцов ZnS:Cu (с 0% Cu), ZnS:Cu (с 0,01% Cu), ZnS:Cu (с 0,1% Cu), ZnS:Cu (с 0,6% Cu) были сняты спектры возбуждения и люминесценции, представленные на рис. 4 и 5 соответственно.

Спектры возбуждения образцов по характеру близки между собой. У всех образцов наблюдается пик на длине волны ~ 340 нм. Наибольшей интенсивностью обладает образец ZnS:Cu с содержанием меди 0,1 мас. %. Образец ZnS:Cu с содержанием меди 0,6 мас. % имеет еще один пик при длине волны 364 нм.

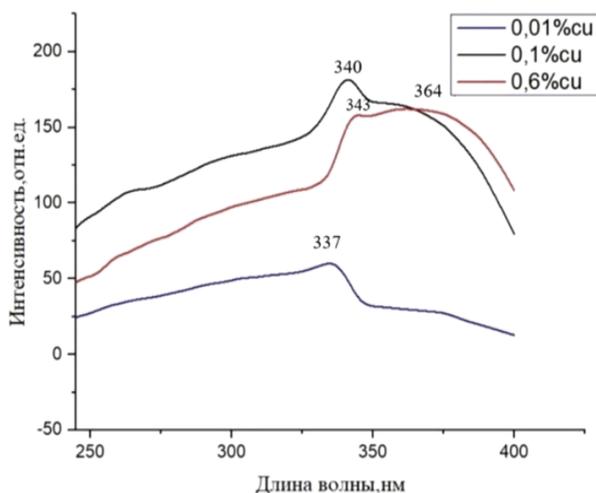


Рис. 4. Спектры возбуждения образцов люминофора ZnS:Cu с различным содержанием меди

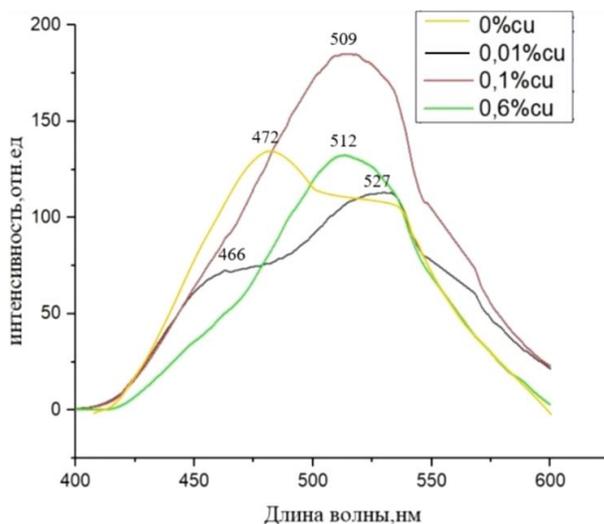


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции образцов люминофора ZnS:Cu с различным содержанием меди

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции люминофоров ZnS:Cu, Cl, Br, измеренные при возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 338 нм. В спектрах присутствуют две полосы люминесценции.

В люминофоре, не содержащем медь, наибольшую интенсивность имеет полоса в «синей» области спектра с максимумом 472 нм. Из литературных данных [4] известно, что она относится к ассоциату атома галогена в узле серы с двукратно ионизированной вакансией цинка:  $(V_{Zn}''Hal_s^{\bullet})$ . При введении в состав люминофора меди по мере повышения ее концентрации интенсивность полосы с максимумом 472 нм уменьшается. При этом возрастает интенсивность полосы с максимумом в «зеленой» области спектра (509–527 нм). В цинк-сульфидных люминофорах, активированных медью, она относится к ассоциату атома меди в узле цинка с атомом галогена в узле серы:  $(Cu_{Zn}'Hal_s^{\bullet})$ . Поскольку при введении меди в люминофор ее атомы внедряются в вакансии цинка, вполне логично, что содержание вакансий цинка при этом уменьшается, а следовательно, снижается и интенсивность полосы люминесценции 472 нм, что мы и видим.

В спектрах возбуждения люминофоров (см. рис. 4) наибольшую интенсивность имеет полоса люминесценции с максимумом 337–343 нм. Она связана с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости ZnS. По мере роста концентрации меди в спектрах возбуждения появляется полоса с максимумом 364 нм, и при концентрации меди 0,6 мас. % ее интенсивность превышает интенсивность полосы 337–340 нм. Очевидно, данная полоса связана с переходом электронов из валентной зоны ZnS непосредственно на уровень центра люминесценции  $(Cu_{Zn}'Hal_s^{\bullet})$ , количество которых в люминофоре возрастает с увеличением концентрации меди.

В табл. 2 представлены значения для максимумов спектров излучения и возбуждения.

Таблица 3

**Фотолюминесцентные характеристики цинксульфидного люминофора с различным содержанием меди**

Образец	Описание образцов		Максимум полос возбуждения, нм		Максимум полос излучения, нм	
	Матрица	Содержание Cu, %	$\lambda_{изл.}$ нм	$I$ , отн. ед.	$\lambda_{возб.}$ нм	$I$ , отн. ед.
1С	ZnS	0	339	463	472	457
1С	ZnS	0			554	234
2С	ZnS	0,01	337	301	466	239
2С	ZnS	0,01			527	301
2С	ZnS	0,01			554	230
6С	ZnS	0,1	340	535	509	522
6С	ZnS	0,1			553	293
9С	ZnS	0,6	343	511	512	456
9С	ZnS	0,6	364	524	552	248

Спектры излучения снимались при длине возбуждающей волны 338 нм. Образцы ZnS:Cu с содержанием меди 0,01; 0,1; 0,6 мас. % имеют максимум в диапазоне длин волн 509–527 нм, связанный с «зелеными» центрами люминесценции. Наибольшей интенсивностью люминесценции в области «зеленых» центров люминесценции обладает образец люминофора ZnS:Cu с содержанием меди 0,1 мас. %, наименьшей – образец ZnS:Cu с содержанием меди 0,01 мас. %

Максимум интенсивности для образца ZnS:Cu (с 0 мас. % Cu) сдвинут в более коротковолновую область, где преобладают «синие» центры люминесценции, так как в нем наименьшая концентрация меди. Как известно, при малых концентрациях меди максимумы на спектрах люминесценции обычно смещены в синюю область. В области «синих» центров свечения также наблюдается пик у образца ZnS:Cu (с 0,01 мас. % Cu).

Образец ZnS:Cu (с 0,01 мас. % Cu) имеет наименьшую интенсивность как в области «синих», так и в области «зеленых» центров люминесценции. Возможно, это связано с тем, что при увеличении количества меди увеличивается и количество «зеленых» центров свечения, которые, в свою очередь, гасят «синие» центры.

Образец ZnS:Cu (с 0,1 мас. % Cu) имеет наибольший максимум, соответствующий «зеленым» центрам свечения ~ 520 нм, что хорошо соответствует теоретическими данными. Однако при дальнейшем увеличении содержания меди в образце ZnS:Cu (с 0,6 мас. % Cu), наоборот, наблюдается уменьшение интенсивности излучения по сравнению с предыдущим образцом. Это можно объяснить тем, что при концентрации меди, приблизительно равной таковой в образце ZnS:Cu (с 0,1 мас. % Cu), достигается ее оптимальное значение, и дальнейшее увеличение содержания активатора меди будет приводить только к ухудшению люминесцентных характеристик.

При концентрации меди в диапазоне 0–0,01 мас. %, как уже отмечалось, наблюдается смещение из «синей» области свечения в сторону «зеленой». Смещение объясняется образованием точечных дефектов и дислокаций, облегчающих растворение меди в кристаллической решетке цинка и обеспечивающих однородное распределение меди в пределах частицы люминофора.

### **Заключение**

На кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора, определенное методом рН-метрии и индикаторным методом, и на фотолюминесцентные свойства радиолуминофора ZnS:Cu, Cl, Br влияют как содержание активатора, так и дисперсность образцов. Немаловажными факторами являются: образование при отжиге на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO или CuO, выделение дополнительной фазы Cu<sub>x</sub>S в дефектах и на поверхности частиц, различное содержание вюртцитной и сфалеритной фаз. В спектрах фотолюминесценции образцов наблюдаются две полосы – в «зеленой» и «синей» областях спектра, интенсивность которых меняется с изменением содержания меди.

**Список источников**

1. Огурцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В., Ерузин А.А., Минакова Т.С. Получение люминесцентных структур ядро/оболочка ионно-плазменным методом // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 14. С. 4–7.
2. Зеленина Е.В., Сычев М.М., Костылев А.И., Огурцов К.А. Перспективы создания твердотельных радиoluminesцентных источников света на основе трития // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 51–55.
3. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 11. С. 1770–1777.
4. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.

**References**

1. Ogurcov K.A., Sychev M.M., Bahmet'ev V.V., Eruzin A.A., Minakova T.S. Poluchenie lyuminescentnyh struktur yadro-obolochka ionno-plazmennym metodom [Obtaining Luminescent Core-Shell Structures by the Ion-Plasma Method] // Neorganicheskie materialy. 2015. V. 51, № 14. P. 4–7. (In Russian).
2. Zelenina E. V, Sychev M. M., Kostylev A. I., Ogurcov K. A. Perspektivy sozdaniya tverdotel'nyh radioluminescentnyh istochnikov sveta na osnove tritiya [Prospects for the creation of solid-state radioluminescent light sources based on tritium] // Radiohimiya. 2019. V. 61, № 1. P. 51–55. (In Russian).
3. Bahmet'ev V.V., Sychev M.M., Korsakov V.G. Model' aktivnyh kislotno-osnovnyh centrov na poverhnosti cink-sul'fidnyh elektrolyuminoforov [Model of active acid-base sites on the surface of zinc-sulfide electroluminophores] // Zhurnal prikladnoj himii. 2010. V. 83, № 11. (In Russian).
4. Sychev M.M., Minakova T.S., Slizhov YU.G., Shilova O.A. Kislотно-osnovnye karakteristiki poverhnosti tverdyh tel i upravlenie svojstvami materialov i kompozitov [Acid-base characteristics of the surface of solids and control of the properties of materials and composites]. Sankt-Peterburg: Himizdat, 2016. 276 p. (In Russian).

**Сведения об авторах:**

**Минакова Тамара Сергеевна** – доцент, канд. хим. наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

**Пахомова Валерия Дмитриевна** – студент химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: lera.paxomova.99@list.ru

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

**Information about the authors:**

**Minakova Tamara Sergeevna** – Associate Professor, PhD, Professor, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

**Pakhomova Valeria Dmitrievna** – student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: lera.paxomova.99@list.ru

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

*Статья поступила в редакцию 16.05.2022; принята к публикации 09.09.2022  
The article was submitted 16.05.2022; accepted for publication 09.09.2022*