

УДК 544.526.5+77.021.132

ФОТОАКТИВНЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Д. В. Дягилев, Т. А. Ларичев, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров, Ф. В. Титов,
Ю. Н. Дудникова, К. А. Бодак, Е. В. Просвиркина, Е. Н. Харченко*

HETEROPHASEPHOTOACTIVENANOSTRUCTURED MATERIALS

*D. V. Dyagilev, T. A. Larichev, L. V. Sotnikova, A. A. Vladimirov, F. V. Titov,
Yu. N. Dudnikova, K. A. Bodak, E. V. Prosvirkina, E. N. Harchenko*

В статье изложена история становления и развития научной школы «Физико-химия процессов регистрации информации и создания новых функциональных материалов». Кратко изложены основные направления исследований в различные годы. Раскрываются основные научные результаты, полученные сотрудниками КемГУ, работавшими в области синтеза и исследования фотографических галогенсеребряных материалов. Показаны основные проблемы, стоящие в разное время перед фотографической наукой. Отражено влияние времени на тематику и традиции научных исследований. Обозначены причины смены тематики исследований в пользу синтеза наноструктурированных гетерофазных фотоактивных систем на основе диоксида титана и исследования процессов фотокатализа.

The paper describes the history of formation and development of the scientific school "Physical chemistry of information registration and creation of new functional materials". The main areas of research in different years are presented. The main scientific results obtained by the researchers who worked on the synthesis and study of photographic silver halide materials are revealed. The basic challenges of photographic science at various times are presented. The chronologic effect on the subject and the tradition of scientific research are shown. The reasons for the shift of research topics to the synthesis and research of photocatalysts on the base of nanostructured heterophase photoactive systems are disclosed.

Ключевые слова: галогениды серебра, гетероконтакт, допирование, фотокатализ, диоксид титана, анатаз, нанокристаллический TiO₂.

Keywords: silver halides, heterocontact, doping, photocatalysis, titanium dioxide, anatase, nanocrystalline TiO₂.

История становления школы «Физико-химия процессов регистрации информации и создания новых функциональных материалов» началась в 1985 г. с создания на базе кафедры неорганической химии Кемеровского государственного университета «Лаборатории исследования фотографических процессов». Заведующим кафедрой и руководителем данного научного направления стал доктор технических наук, профессор Ю. А. Бреслав, до этого возглавлявший отдел во Всесоюзном научно-исследовательском проектно-институте химико-фотографической промышленности (Госниихимфотопроект). Лидер, способный генерировать новые идеи, обладающий особыми человеческими качествами объединять людей в творческую группу единомышленников, вдохновил коллектив сотрудников кафедры на исследования в области разработки новых фотографических материалов и материалов специального назначения. Лаборатория стала одновременно и научным центром и центром обучения и подготовки высококвалифицированных специалистов в области создания и производства светочувствительных слоев для предприятий занимающихся выпуском фотоматериалов, в частности для завода по производству фотобумаги «Славич» (Алтайский край). В программу обучения студентов химического факультета КемГУ были введены специальный курс «Фотографическая химия», лабораторный практикум «Фотографическая технология, фотографические методы исследования».

С 1990 г. работа лаборатории исследования фотографических процессов осуществлялась под руководством зав. кафедрой доктора технических наук, про-

фессора В. А. Москинова. Этот период научной деятельности был связан с разработкой конструкторской и проектной документации на опытно-промышленную установку для изготовления фотоматериалов (НПО «РЕГМА»).

С 1994 г. лаборатория исследования фотографических процессов существует в виде отдельного научного подразделения в структуре ПНИЛ СТТ КемГУ. Руководство научно-исследовательской деятельностью по госбюджетной тематике и хозяйственными работами осуществлялось в это время кандидатом химических наук Е. И. Кагакиным и кандидатом химических наук Б. А. Сечкарёвым. Технологические разработки данного периода нашли отражение в многочисленных патентах РФ. Были созданы методики изготовления новых фотографических материалов на основе табличатых и изометрических гетерофазных микрокристаллов (МК) галогенидов серебра (AgHal). Основными направлениями научной деятельности коллектива лаборатории являлись исследования:

- процессов массовой кристаллизации МК галогенидов серебра сложного строения и состава;
- фотохимических реакций, протекающих при взаимодействии квантов света с микрогетерогенными системами на основе галогенидов серебра;
- кинетики и механизма химической и спектральной сенсбилизации фотографических эмульсий;
- влияния допирования различных областей МК примесными ионами на эффективность генерации и захвата фотоиндуцированных носителей заряда.

Все это позволило создать фотографические эмульсии с микрокристаллами AgHal, обладающими

светочувствительностью в 4 – браз превышающей чувствительность микрокристаллов, традиционно используемых при изготовлении фотоматериалов. Совершенствование методики производства фотографических материалов закономерно привело к началу использования в светочувствительных слоях сначала монодисперсных изометрических МК, а затем и гетерофазных изометрических микрокристаллов типа «ядро-оболочка». При этом было обнаружено, что использование подобных систем позволяет осуществить давнюю мечту специалистов в области фотографической химии, а именно контролировать протекание процесса формирования изображения на каждой его стадии. Данные системы, предложенные для решения локальных задач, проявили целый ряд неожиданных свойств, позволивших произвести поистине революционные улучшения потребительских свойств коммерческих фотоматериалов, и стали источником целого ряда принципиально новых направлений поиска в области как фундаментальной науки, так и технологии.

Было обнаружено, что в МК двойной структуры, состоящих из ядра $\text{AgBr}_{0,9}\text{I}_{0,1}$ и AgBr , оболочки, фотоэлектроны, генерируемые в ядре, могут принимать участие в формировании поверхностного скрытого изображения (СИ) также эффективно, как и в оболочке [1, с. 193 – 195.]. Эти результаты позволили сделать вывод об эффективности использования МК с различными галогенидными составами ядра и оболочки. МК типа «ядро-оболочка» сравнивались с однородными МК различного галогенидного состава (AgBr ; $\text{AgBr}_{0,95}\text{I}_{0,05}$; $\text{AgBr}_{0,9}\text{I}_{0,1}$). Оптические свойства первых и однородных МК AgBr оказались очень близки, а фотографическая чувствительность МК типа «ядро-оболочка» была выше, чем однородных МК AgBr . На основе проведенных экспериментов по исследованию формирования СИ был сделан вывод о том, что фотоэлектроны, генерируемые в ядре или оболочке, могут в равной мере участвовать в образовании поверхностного СИ. Развитие гетерофазных систем типа «ядро-оболочка» наглядно продемонстрировало огромные возможности, которые дает использование достижений фундаментальных наук при создании фотоматериалов нового поколения.

В 90-х годах новые вызовы времени потребовали дальнейшего совершенствования фотографических свойств систем гетерофазного типа. Одной из наиболее перспективных систем в то время считались таблитчатые микрокристаллы типа «ядро-оболочка» (рис. 1).

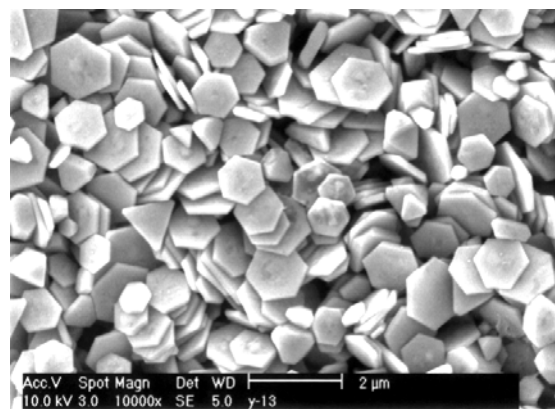


Рис. 1. Электронная микрофотография фотоземulsionных таблитчатых микрокристаллов типа «ядро-оболочка»

Таблитчатые кристаллы галогенидов серебра обладают рядом уникальных свойств, определяющих их преимущества, однако специалистам в области фотографической химии пришлось решить целый ряд проблем принципиального характера, мешающих в полной мере использовать все положительные стороны таблитчатых кристаллов.

Одной из таких проблем являлось быстрое снижение светочувствительности с увеличением среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов свыше 1,5 мкм. Как известно, в крупноразмерных кристаллах невозможно обеспечить эффективный захват всех генерируемых при экспонировании фотоэлектронов на единственном центре светочувствительности из-за ограниченной длины пробега этих самых фотоэлектронов. Как следствие, в крупных кристаллах возникает несколько центров концентрации фотолитического серебра, конкуренция между которыми снижает общую эффективность фотопроцесса. Частично проблема была решена при использовании эпитаксиальных систем, в которых количество и расположение центров светочувствительности регулировалось положением эпитаксиальных наростов. Впервые такая система была продемонстрирована на примере фотографических эмульсий, содержащих эпитаксиальные МК $\text{AgCl}/\beta\text{-AgI}$ [2]. Эти кристаллы содержали субстрат $\beta\text{-AgI}$ с эпитаксом AgCl . При экспонировании таких эпитаксиальных кристаллов фотоэлектроны индуцируются преимущественно в $\beta\text{-AgI}$ -фазе и транслируются к малым эпитаксиальным наростам AgCl -фазы, где они и образуют СИ. Этот процесс позволяет разделять фотоэлектроны и дырки, вследствие чего уменьшается их рекомбинация. Кроме того, более растворимая AgCl -фаза должна селективно химически sensibilizироваться. Эпитаксиальные системы AgBr/AgCl , $\text{AgBr(I)}/\text{AgCl}$, по сравнению с обычными изометрическими и Т-кристаллами AgHal , обладают целым рядом преимуществ. Энергетические расчеты зонных схем показывают, что поскольку относительное положение дна зоны проводимости AgCl находится выше дна зоны проводимости AgBr , то фотоэлектроны, генерированные в бромиде серебра, не могут транслироваться через гетероконтакт к AgCl -фазе. Однако эти две фазы, приведенные в эпитаксиальный кон-

такт, из-за различий в структуре решетки имеют довольно высокую концентрацию дислокаций на границе гетероконтакта, которые способны заряжаться положительно и служить ловушками для фотоэлектронов. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии различных эпитаксиальных МК.

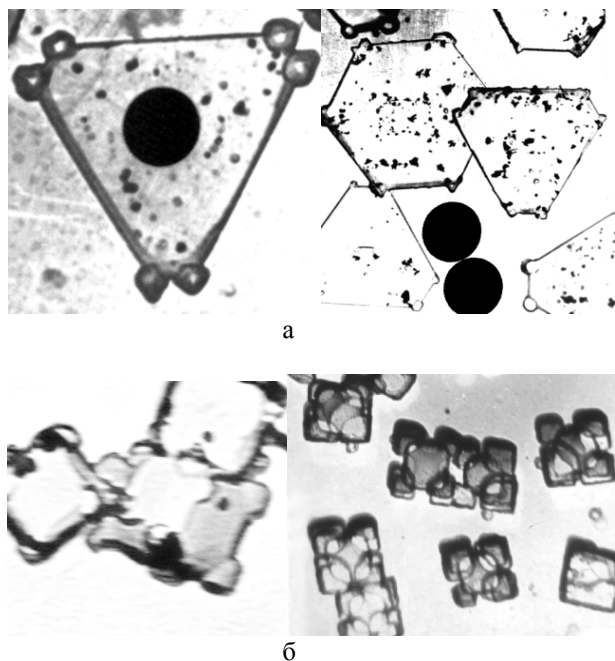


Рис. 2. Электронные микрофотографии угольных реплик изометрических микрокристаллов AgBr с угловыми эпитаксами AgCl: а – Т-кристаллы; б – изометрические МК

Значение максимальной светочувствительности у эпитаксиальных систем в 2 раза выше, чем у субстрата при неизменном уровне оптической плотности вуали.

Другая проблема была связана с низкой эффективностью спектральной сенсibilизации табличчатых кристаллов. Выраженная десенсибилизация имела место уже при заполнении только 10 % поверхности кристаллов молекулами красителей. Данное явление было обусловлено формированием протяженных J-агрегатов, непосредственное взаимодействие которых с центрами светочувствительности приводило к разрушению последних.

Было установлено, что решение вышеупомянутых проблем в комплексе возможно при использовании в качестве регистрирующих элементов фотослоя гетерофазных табличчатых микрокристаллов с латеральными оболочками переменного галогенидного состава (Т-Ln-кристаллов). Детальное исследование закономерностей формирования и роста подобных МК, а также их фотосвойств, было проведено коллективом научной школы [3, с. 353 – 359].

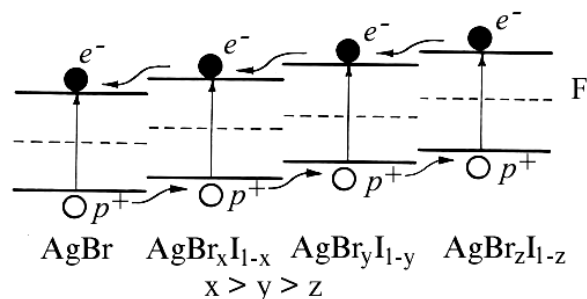


Рис. 3. Зонная схема гетероконтактного перехода для Т-кристалла AgBr с латеральными оболочками AgBr(I)

Эффект направленной трансляции фотоиндуцированных носителей зарядов наблюдался уже при различии в концентрации AgI в составе контактирующих фаз в 2 % (рис. 3). Это позволяло получать табличчатые кристаллы с размером порядка 3 – 5 мкм, в которых образующиеся фотоэлектроны транслировались в область ядра, где и захватывались на центрах светочувствительности.

Как указано выше, Т-Ln-кристаллы представляют собой фотографические элементы, в которых путем организации структуры создаются условия для целенаправленной межфазовой трансляции фотоиндуцированных носителей зарядов и увеличения эффективности формирования центров СИ. Поэтому Т-Ln-кристаллы AgBr/AgBr(I) позволяют получать светочувствительность в несколько раз более высокую, чем Т-кристаллы AgBr. Однако, при контакте фаз, различающихся галогенидным составом, возникает изгиб энергетических зон, приводящий к образованию барьера, осложняющего перенос фотоиндуцированных носителей заряда и уменьшающего эффективность формирования центров СИ. Кроме того, наличие этого барьера приводит к усилению рекомбинации электронов и дырок в зоне гетероконтакта, вследствие кинетических затруднений перехода фотоэлектронов через гетероконтакт, что особенно сказывается при экспонировании с высокой освещенностью.

Один из вариантов подавления рекомбинации – уменьшение подвижности дырок в AgHal. Достигнуть этого можно путем введения в МК примесных ионов (допирования), способствующих акцептированию фотодырок и увеличению количества фотоэлектронов, успевающих миновать гетероконтакт, образовать СИ, и тем самым приводящим к уменьшению процессов рекомбинации в зоне гетероконтакта и увеличению эффективности процесса концентрирования фотолитического серебра для Т-Ln-кристаллов. В работе [4] установлено, что существенное улучшение сенситометрических характеристик эмульсионных слоев возможно при допировании Т-Ln-кристаллов ионами кадмия.

Возможен также и другой способ модернизации гетероперехода: создание локальных энергетических уровней в запрещенной зоне AgHal, способных к временному акцептированию фотоэлектронов. В качестве таких центров способны выступать ионы Ir^{3+} , в работе [5] было показано, что наличие этих ионов в решетке AgHal приводит к образованию локальных энергетических уровней в запрещенной зоне. Временное акцептирование электронов на иридиевых центрах приводит к

увеличению времени жизни фотоэлектронов, а значит и снижению пиковых концентраций в зоне гетероконтакта и растягиванию по времени стадии образования центров СИ. Это приводит к меньшей децентрации центров СИ при больших освещенностях и как следствие к снижению отклонения от закона взаимозаместимости и стабильности фотосвойств материала при любых условиях экспонирования.

Осуществление предложенных схем модернизации гетероперехода примесными ионами, эпитаксиальное управление процессами образования центров СИ, формирование многооболочечных систем трудноосуществимо на полидисперсных, неоднородных микрокристаллах. Все решения по оптимизации тех или иных стадий процесса получения фотоэмulsionных микрокристаллов относятся к некому усредненному (по размеру, форме) микрокристаллу. Такой подход противоречит самому понятию управления светочувствительностью на уровне одного кристалла. Получение однородных изометрических МК не вызвало больших трудностей, в отличие от кристаллизации однородных таблитчатых микрокристаллов. Эта задача требовала более пристальных исследований процессов зародышеобразования и роста МК в ходе массовой кристаллизации. В результате длительных систематических исследований было установлено, что процесс гомогенного фазообразования AgI в ходе кристаллизации протекает практически непрерывно, с образованием первичных микрочастиц размером около 20 – 30 нм [6, с. 1 – 4]. Процесс укрупнения МК после стадии зародышеобразования происходит за

счет растворения менее крупных частиц той же фазы. Наблюдением с помощью электронного микроскопа, показано, что рост Т-МК в ходе физического созревания сопровождается снижением концентрации малоразмерных частиц, при этом размер самих малоразмерных кристаллов практически не изменяется (рис. 4) [7, с. 12 – 18].

После интенсивного развития и повсеместного внедрения цифровых средств регистрации информации, исследования фотографических процессов, протекающих в галогенидах серебра, в лабораториях многих стран были значительно сокращены или вовсе свернуты. Назрела острая необходимость в смене тематики исследований. В то время многие исследователи обратили свое внимание на фотопроцессы, связанные с фотокатализом. Исследование фотоактивных материалов и создание покрытий на их основе в настоящее время переживают настоящий бум, т. к. ученые всего мира ищут оптимальные способы использования энергии солнечного света для нужд человечества. В частности, была показана возможность разложения воды на диоксиде титана под действием УФ света [8]. Техническое оснащение лаборатории и опыт научных исследований в области фотохимических процессов позволили коллективу переориентировать тематику исследований в пользу синтеза наноструктурированных гетерофазных фотоактивных систем, на основе диоксида титана и исследования процессов фотокатализа. С этого момента в 2011 г. начался новый этап развития лаборатории под руководством доктора химических наук, профессора Т. А. Ларичева.

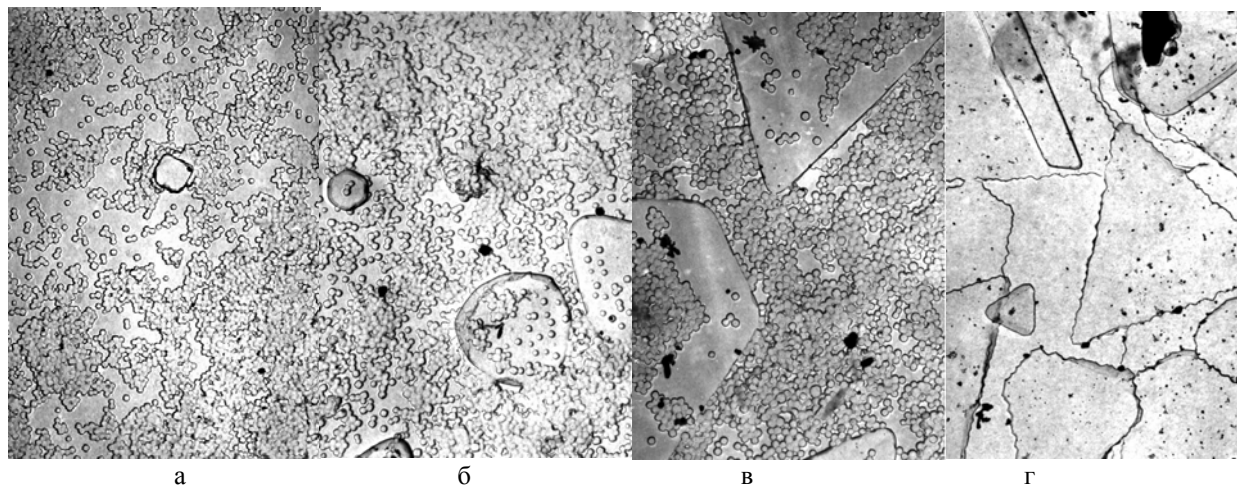


Рис. 4. Электронные микрофотографии угольных реплик микрокристаллов AgBr в ходе Оствальдовского созревания ($T = 60^\circ \text{C}$, $pBr = 1,0$): а – исходные микрокристаллы; б – через 30 мин. созревания; в – через 60 мин. созревания; з – итоговые микрокристаллы

Общепринято, что наиболее эффективным неорганическим фотокатализатором является нанокристаллический диоксид титана (TiO_2) в кристаллической модификации анатаз с удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Под действием УФ излучения на поверхности диоксида титана происходят окислительно-восстановительные реакции с участием фотоиндуцированных носителей заряда, способствующие разложению многих органических соединений. Технологии, основанные на использовании этого явления, получили название технологий фотокаталитической

очистки. Известен также и бактерицидный эффект нанодисперсного TiO_2 по отношению к различным патогенным микроорганизмам [9, с. 942 – 955]. Поэтому в последнее время исследователи многих стран сосредоточили внимание на фундаментальных проблемах фотокатализа и развитии технологий фотокаталитической очистки с одновременной дезинфекцией на катализаторах из нанокристаллического диоксида титана [10, с. 1521 – 1526].

Существующие фотокаталитические материалы на основе TiO_2 имеют ряд недостатков, осложняющих

их широкое внедрение в производственно-хозяйственную деятельность и для решения экологических проблем:

- для достижения эффекта фотокаталитического разложения загрязнений необходимо использовать свет с длиной волны не более 400 нм (т. е. из ближней УФ области, составляющей только 3 – 5 % солнечного света, достигающего поверхности Земли);

- существующие на данный момент технологии получения наноразмерных и фотокаталитически активных дисперсий диоксида титана являются технологически сложными и дорогостоящими, что не позволяет налаживать широкомасштабное производство данного продукта;

- эффективный фотокатализатор – наноразмерные частицы, что сдерживает их широкое применение.

Указанные проблемы могут быть устранены при использовании подходов, хорошо зарекомендовавших себя в научной фотографии. В технологии фотоматериалов последних поколений для увеличения квантовой эффективности систем записи изображения широко использовали анизотропные гетерофазные МК галогенидов серебра. Применение подобных структурированных объектов позволяло осуществить разделение и направленную трансляцию фотоиндуцированных носителей заряда на уровне единичного микрокристалла размером 50 – 200 нм. Использование аналогичного подхода для создания экологических фотокатализаторов нового поколения могло бы позволить расширить область эффективного поглощения света в область более длинноволнового диапазона, а также существенно ослабить эффект фотоэрозии поверхности каталитически активных частиц.

Получение диоксида титана – многостадийный процесс, начинающийся с синтеза прекурсора и заканчивающийся реакциями твердофазного превращения. Контролируемо изменяя условия, на каждом из этапов получения TiO_2 можно синтезировать различные его кристаллические модификации с различной морфологией и дисперсностью частиц.

Влияние условий синтеза диоксида титана на его свойства начинается с того, какой титан-содержащий реактив используется. Гидролизом водного раствора сульфата титанила получают диоксид титана в модификации анатаз, однако фотокаталитическая активность такого катализатора на 30 – 40 % ниже, чем у мировых аналогов, например, фотокатализатора Degussa P-25 [11, с. 184 – 189]. Получение высокодисперсного, фотокаталитически активного TiO_2 в модификации анатаз гидролизом раствора $TiCl_4$ осложнено высоким экзотермическим эффектом этой реакции. Кроме того, хлорид-ионы являются слабым стабилизатором для сдерживания фазового перехода метастабильного анатаза в рутил, т. к. их термическое удаление, сопровождающееся сокращением удельной поверхности порошков, протекает при наиболее низкой температуре 350° С [12, с. 270 – 272]. Известно, что получение монодисперсных частиц анатаза, часто анизотропной морфологии, с высокой удельной поверхностью, возможно при осуществлении синтеза TiO_2 из алкоксидов титана [9, с. 942 – 955], однако этот реактив неудобен в хранении.

В настоящее время в лаборатории разработана методика синтеза фотокаталитически активного TiO_2 в модификации анатаз из доступных исходных реагентов: раствора хлорида титана (IV) в этиловом спирте и водного раствора аммиака, позволяющих в широких пределах варьировать концентрацию титана в растворе [13, с. 249 – 255]. В качестве метода синтеза прекурсора – геля титаната аммония – был выбран метод, хорошо известный в фотографии, метод контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК). Данный метод позволяет синтезировать монодисперсные частицы сложного состава и формы [14, с. 1246 – 1250], [15, с. 66 – 70]. Из теории массовой кристаллизации известно, что высокая удельная поверхность частиц достигается при использовании либо очень разбавленных, либо высококонцентрированных растворов. А монодисперсность получаемых частиц зависит от равномерности подачи растворов при высокоэффективном перемешивании реакционной смеси. Все эти условия синтеза легко реализуются при использовании метода КДК.

Методом оценки фотокаталитической активности образцов стал широко применяемый спектрофотометрический метод, основанный на исследовании кинетики реакции фотодеградации красителя – метилового оранжевого в присутствии порошка фотокатализатора [13, с. 249 – 255].

Результаты сравнительной количественной оценки каталитической активности показали, что фотокаталитическая активность в большей степени зависит от содержания в образце анатаза, как это и было показано в большом количестве опубликованных ранее работ. Однако нередко можно видеть образцы, существенно различающиеся между собой по фотокаталитической активности, но имеющие практически одинаковый фазовый состав, что указывает на значение размера, морфологии фотоактивных частиц и топографии кислотных центров различной силы и химической природы. Центры кислотности Льюиса или Бренстеда меняют свойства поверхности TiO_2 и ее взаимодействие с пероксидом водорода, с молекулами красителей и определяют ее фотокаталитическую активность [13, с. 249 – 255], [16, с. 292 – 295].

На основании полученных результатов можно утверждать, что разработанный метод синтеза фотокаталитически активного диоксида титана, не уступающего по активности фотокатализатору Degussa P-25, является перспективным. Предложенный нами способ синтеза не требует дорогостоящего и энергозатратного оборудования для получения значительных количеств фотокатализатора. Снижение производственных затрат позволяет надеяться, что при популяризации научных знаний о возможностях фотокаталитических материалов их массовое производство и использование в различных сферах человеческой жизни станет обычным.

Представляется перспективным дальнейшее исследование в этой области, так как систематическое исследование свойств TiO_2 с целью выявления природы и концентрации центров кислотности поверхности в зависимости от условий получения образцов TiO_2 открывает возможности создания новых эффективных функциональных материалов.

Литература

1. Bando, S. Photographic silver halide emulsion containing double structure grains / S. Bando, Y. Shibahara, S. Ishimaru // *I. Imag. Sci.* – 1985. – V. 25. – № 5.
2. Wilgus, H. S. High aspect ratio silver bromoiodide emulsions and processes for their preparation / H. S. Wilgus, J. A. Haefner // *Pat. USA № 4434226.* – 1984.
3. Кагакин, Е. И. Плоские микрокристаллы галогенидов серебра с латеральными оболочками. I. Синтез Т-Л-кристаллов / Е. И. Кагакин, Ю. А. Бреслав, Т. А. Ларичев [и др.] // *Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии.* – 1991. – Т. 36.
4. Титов, Ф. В. Влияние ионов Cd(II) на кристаллизацию и свойства плоских микрокристаллов гетероконтактного типа: дис. ... канд. хим. наук / Ф. В. Титов. – Кемерово, 1999. – 100 с.
5. Дягилев, Д. В. Влияние ионов Ir^{3+} и Pd^{2+} на фотографические свойства изометрических гетерофазных микрокристаллов галогенидов серебра: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово, 2003. – 21 с.
6. Berry, C. R. A New Model for Double-Jet Precipitation / C. R. Berry // *Photographic Science and Engineering.* – 1976. – V. 20. – № 1.
7. Ларичев, Т. А. О роли коалесцентного и ионного механизмов в процессе роста AgHal табличчатых кристаллов / Т. А. Ларичев, Е. И. Кагакин // *Журнал научной и прикладной фотографии.* – 1999. – Т. 44. – № 3.
8. Fujishima, A. TiO_2 Photocatalysis / A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe // *Fundamentals and Applications.* – Tokyo: ВКС, 1999. – 174 p.
9. Исмагилов, З. Р. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / З. Р. Исмагилов, Л. Т. Цикоза, Н. В. Шикина [и др.] // *Успехи химии.* – 2009. – Т. 78. – № 9.
10. Magalhaes, F. Floating photocatalysts based on TiO_2 grafted on expand edpolystyrene beads for the solar degradation of dyes / F. Magalhaes, R. M. Lago // *SolarEnergy.* – 2009. – Vol. 83.
11. Иванов, В. К. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO_2 / В. К. Иванов, В. Д. Максимов, А. С. Шаповров [и др.] // *Журнал неорганической химии.* – 2010. – Т. 55. – № 2.
12. Локшин, Э. П. Термостойкость и фотокаталитическая активность модифицированного анионами диоксида титана / Э. П. Локшин, Т. А. Седнева, А. Т. Беляевский [и др.] // *Материалы Всероссийской конференции с Международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта».* – СПб. – 11 – 14 ноября 2007 г.
13. Степанов, А. Ю. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 / А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров [и др.] // *Вестник Кемеровского государственного университета.* – 2013. – № 2.
14. Sechkarev, V. A. Crystallization and chemical sensitization of core-shell photographic emulsions with internal photosensitivity centers / V. A. Sechkarev, L. V. Sotnikova, T. A. Larichev [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 1998. – Т. 71. – № 7.
15. Сечкарев, Б. А. Кристаллизация и фотографические свойства изометрических микрокристаллов AgBr / AgCl гетероконтактного типа / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов [и др.] // *Журнал научной и прикладной фотографии.* – 2003. – Т. 48. – № 5.
16. Степанов, А. Ю. Получение нанокристаллических порошков диоксида титана и исследование их кристаллографических и адсорбционных свойств / А. Ю. Степанов Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров [и др.] // *Журнал Ползуновский вестник.* – 2013. – № 1.

Информация об авторах:

Дягилев Денис Владимирович – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории прикладных исследований и разработок физического факультета КемГУ, 8-905-909-12-21, denisd@rambler.ru.

Denis V. Dyagilev – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Leading Research Associate, Laboratory of Applied Research and Developments, Kemerovo State University.

Ларичев Тимофей Альбертович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета КемГУ, timlar@kemsu.ru.

Timophey A. Larichev – Doctor of Chemistry, Professor at the department of Inorganic Chemistry, Kemerovo State University.

Сотникова Лариса Владимировна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории прикладных исследований и разработок физического факультета КемГУ, 8-903-940-74-95, lorikkemerovo@gmail.com.

Larisa V. Sotnikova – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Leading Research Associate, Laboratory of Applied Research and Developments, Kemerovo State University.

Владимиров Александр Александрович – старший научный сотрудник лаборатории прикладных исследований и разработок физического факультета КемГУ, sechkar@kemsu.ru.

Alexander A. Vladimirov – Senior Research Associate, Laboratory of Applied Research and Developments, Kemerovo State University.

Титов Федор Вадимович – кандидат химических наук, доцент кафедры общей физики физического факультета КемГУ, titov@kemsu.ru.

Fedor V. Titov – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Department of General Physics, Kemerovo State University.

Дудникова Юлия Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории прикладных исследований и разработок физического факультета КемГУ, dudnikova.yuliya80@mail.ru.

Yulia N. Dudnikova – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate, Laboratory of Applied Research and Developments, Kemerovo State University.

Бодак Ксения Александровна – ведущий инженер лаборатории прикладных исследований и разработок физического факультета КемГУ, kda@kemsu.ru.

Kseniya A. Bodak – Leading engineer, Laboratory of Applied Research and Developments, Kemerovo State University.

Просвиркина Елена Владимировна – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории прикладных исследований и разработок физического факультета КемГУ, sensitivlab@kemsu.ru.

Elena V. Prosvirkina – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate, Laboratory of Applied Research and Developments, Kemerovo State University.

Харченко Елена Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории прикладных исследований и разработок физического факультета КемГУ, h-77-lena@mail.ru.

Elena N. Harchenko – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate, Laboratory of Applied Research and Developments, Kemerovo State University.