

УДК 544.526.5

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub>

*А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров, Д. В. Дягилев, Т. А. Ларичев,  
В. М. Пугачев, Ф. В. Титов*

## SYNTHESIS AND RESEARCH OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TiO<sub>2</sub>-BASED MATERIALS

*A. Yu. Stepanov, L. V. Sotnikova, A. A. Vladimirov, D. V. Dyagilev, T. A. Larichev,  
V. M. Pugachev, F. V. Titov*

*Работа выполнена на приборной базе «ЦКП научным оборудованием КемГУ».*

В статье предложена новая методика синтеза фотокатализатора на основе TiO<sub>2</sub>. Синтез прекурсора – титаната аммония осуществляли двухструйной кристаллизацией из спиртового раствора TiCl<sub>4</sub> и водного раствора аммиака. Нанокристаллические порошки TiO<sub>2</sub> получали кальцинированием при различных температурах: 400, 500, 600, 700 и 800 °С. Проведено исследование кристаллографических, адсорбционных и фотокаталитических свойств порошков TiO<sub>2</sub>. Фотокаталитическую активность исследуемых образцов определяли по реакции фотодegradации красителя – метилового оранжевого. Анализ результатов спектрофотометрического исследования растворов красителя с частицами TiO<sub>2</sub> позволил выявить различную адсорбционную способность порошков TiO<sub>2</sub> по отношению к исследуемому красителю. Определены условия синтеза эффективного фотокатализатора на основе TiO<sub>2</sub>, в структурной форме анатаза.

The new technique for the TiO<sub>2</sub> photocatalyst manufacturing with using titanium tetrachloride alcoholic solution was introduced. The ammonium titanate precursor was precipitated by double-jet method with using TiCl<sub>4</sub> alcoholic and ammonium aquatic solutions. The TiO<sub>2</sub> nanopowders were prepared by precursor calcinations at 400, 500, 600, 700 and 800 °C. The photocatalytic activity was determined with dye photodegradation technique (methyl orange). The difference in adsorption ability of TiO<sub>2</sub> dispersion reference to organic dyes was found. The conditions for the of TiO<sub>2</sub> anatase effective photocatalyst synthesis were revealed.

**Ключевые слова:** фотокатализ, диоксид титана, анатаз, синтез из хлорида титана, нанокристаллический TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** photocatalysis, titanium dioxide, anatase, synthesis of titanium chloride, nanocrystalline TiO<sub>2</sub>.

Известно, что гетерогенные процессы, происходящие на поверхности полупроводниковых материалов, к которым относится и диоксид титана TiO<sub>2</sub>, под действием УФ излучения приводят к разложению многих органических соединений. Технологии, основанные на использовании этого явления, получили название технологий фотокаталитической очистки. Их неоспоримым преимуществом является экологическая безопасность. Наиболее эффективным неорганическим фотокатализатором для очистки воздушной и водной среды является нанокристаллический TiO<sub>2</sub> в анатазной модификации с удельной поверхностью более 50 м<sup>2</sup>/г. Известен также и бактерицидный эффект нанодисперсного TiO<sub>2</sub> по отношению к различным патогенным микроорганизмам [4, с. 943 – 955]. Поэтому в последнее время многие страны уделяют большое внимание развитию технологии фотокаталитической очистки с одновременной дезинфекцией на катализаторах из нанокристаллического диоксида титана [6, с. 1521 – 1526].

Данная работа посвящена разработке методики синтеза высокоактивного фотокатализатора на основе TiO<sub>2</sub>. Традиционные методы синтеза подобных дисперсных материалов основаны на использовании в качестве реагентов сульфата титанила, хлорида титана (IV) и алкоксидов титана.

Гидролизом водного раствора сульфата титанила можно получить диоксид титана в модификации анатаз, однако, фотокаталитическая активность такого

катализатора на 30 – 40 % ниже, чем у мировых аналогов, например, фотокатализатора Degussa P-25 [1, с. 184 – 189]. Получение высокодисперсного, фотокаталитически активного TiO<sub>2</sub> в модификации анатаз гидролизом раствора TiCl<sub>4</sub> осложнено высоким экзотермическим эффектом этой реакции. Кроме того, установлено, что 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 [5, с. 270 – 272]. Известно, что получение монодисперсных частиц анатаза, часто анизотропной морфологии, с высокой удельной поверхностью возможно при осуществлении синтеза TiO<sub>2</sub> из алкоксидов титана [4].

Получение оксида титана – многостадийный процесс, начинающийся с синтеза прекурсора и заканчивающийся реакциями твердофазного превращения. Контролируемо изменяя условия на каждом из этапов получения оксида титана можно синтезировать различные кристаллические модификации TiO<sub>2</sub> с различной морфологией и дисперсностью частиц. Поэтому для синтеза фотокаталитически активного TiO<sub>2</sub> в модификации анатаз были выбраны доступные исходные реагенты и простая методика синтеза. Исходные реагенты: раствор хлорида титана (IV) в этиловом спирте и водный раствор аммиака, позволяют в широких пределах варьировать концентрацию титана в

растворе. Выбор контролируемой двухструйной кристаллизации в качестве методики синтеза прекурсора – геля титаната аммония, был основан на литературных данных, согласно которым данный метод позволяет синтезировать монодисперсные частицы сложного состава и формы [3, с. 73 – 77; 2, с. 1188 – 1193]. 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. Исходя из этого синтез геля титаната аммония, осуществляли в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации, при которой исходные растворы 15 % раствор  $TiCl_4$  (в пересчете на  $TiO_2$ ) в этиловом спирте и 15 % раствор  $NH_4OH$  перистальтическим насосом со скоростью 4 мл/мин подавались в термостатируемый реактор. Начальное значение  $pH = 10$  в реакционной смеси задавали раствором аммиака, и поддерживали постоянным в ходе всего синтеза. Кроме того, контролировали температуру реакционной смеси ( $T = 20^\circ C$ ) и скорость ее перемешивания  $W = 1000$  об/мин. Перемешивание осуществлялось мешалкой типа «беличье колесо».

Полученный гель титаната аммония высушивали при  $T = 60 - 80^\circ C$ . Затем кальцинировали в муфельной печи при различных температурах: 180, 360, 400, 500, 600, 700 и  $800^\circ C$ , время кальцинирования варьировали от 1 до 120 мин., скорость нагрева печи 10 град/мин. Таким образом были получены порошкообразные образцы для исследования (табл. 1).

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДР-02 «РАДИАН» в медном фильтрованном излучении. Рентгеновская трубка БСВ-25, длина волны рентгеновского излучения –  $\lambda = 0,154187$  нм, напряжение на аноде – 30 кВ, анодный ток – 10 мА, интервал измерений по  $2\theta$   $20^\circ-70^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$ . Дифракционные спектры порошковых образцов измерялись в геометрии Брэгга-Брентано. Качественный и количественный анализ полученных рентгенограмм проводили в программе «Powdercell». Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисляли по формуле Шерера:

$$D = \lambda / \beta \cdot \cos \theta,$$

где:  $\lambda$  – длина волны излучения,

$\theta$  – угол дифракционного отражения,

$\beta$  – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале  $2\theta$ ).

Таблица 1

Условия синтеза и физико-химические характеристики образцов  $TiO_2$

№ серии	Температура кальцинирования, $^\circ C$	Длительность фазы нагрева при постоянной температуре кальцинирования, мин	Фазовый состав фотокатализатора, %		Расчетные значения размеров ОКР, нм	Константа скорости реакции фотодegradации, %/мин
			рутил	анатаз		
1	180	60	-	-		-
2	360	60	2	98	18	0,9
3	400	60	3	97	21	0,9
4	500	5	2	98	21	0,9
5	500	15	2	98	21	0,9
6	500	30	3	97	21	0,9
7	500	60	3	97	22	1,0
8	500	120	5	95	22	1,0
9	600	5	7	93	21	1,0
10	600	60	15	85	24	0,8
11	700	1	5	95	22	1,0
12	700	5	13	87	22	1,0
13	700	60	37	63	24	0,9
14	800	5	72	28	21	0,3
15	800	60	90	10	21	0,1
Degussa P-25			12	88	30	1,0

Фотокаталитическую активность образцов определяли спектрофотометрическим методом по реакции фотодegradации красителя – метилового оранжевого. Количество красителя подвергнувшегося окислению под действием УФ света составляло 3 мг на 50 мл водной дисперсии, содержащей 0,25 г частиц  $TiO_2$ . Исследование кинетики реакции фотодegradации красителя проводили в закрытом пластиковом реакторе при перемешивании. Реактор, содержащий раствор красителя и дисперсию фотокатализатора подвергали

облучению лампой ДРТ-125-1. В процессе облучения через равные интервалы времени (20 минут) отбирали аликвоты раствора красителя. Перед фотометрическим определением концентрации красителя в пробе раствор центрифугировали для отделения частиц фотокатализатора. Спектры красителя в фугате регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2550. За ходом реакции фотодegradации следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения красителя с  $\lambda_{max} = 461$  нм. Эксперимент проводили до

полного обесцвечивания раствора в течение 2-х часов. Полученные спектры были использованы для построения кинетических кривых и расчета констант скорости реакции фотодеградаци.

Условия синтеза и физико-химические характеристики серии экспериментальных образцов приведены в таблице 1. В качестве образца сравнения был использован фотокатализатор Degussa P-25.

Следует отметить, что используемая методика синтеза позволяет получить  $\text{TiO}_2$  с различным процентным содержанием анатаза от 10 до 98 %. С ростом температуры и времени кальцинирования наблюдается значительное изменение в качественном составе и фотокаталитической активности исследуемых порошков, при этом размеры ОКР образцов изменяются незначительно (таблица 1).

При слишком низкой температуре кальцинирования  $180^\circ\text{C}$  не достигаются условия фазового перехода в кристаллический  $\text{TiO}_2$ . У образцов серии № 1, полученных при этой температуре, не обнаружили кристаллической фазы и фотокаталитически они не активны.

На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов полученных после кальцинирования при различных температурах. Динамика изменения интенсивности рефлексов с межплоскостными расстоянием  $d = 3,51\text{\AA}$  и  $d = 3,25\text{\AA}$ , соответствующих анатазу (A) и рутилу (R), показывает, что в ходе термообработки геля при температуре кальцинирования  $\leq 500^\circ\text{C}$  формируется диоксид титана в аморфном состоянии и в модификации анатаз. За температуру начала рутилизации можно принять  $T = 600^\circ\text{C}$ , т. к. при этой температуре увеличение длительности стадии нагрева приводит к росту интенсивности рефлексов соответствующих рутилу при одновременном снижении рефлексов от анатаза. С увеличением температуры кальцинирования выше  $600^\circ\text{C}$  наблюдается быстрое увеличение содержания рутила, особенно если время кальцинирования превышает 5 мин. Образцы серии № 15, время прокаливания которых при  $T = 800^\circ\text{C}$  было 60 мин, содержат только 10 % анатаза.

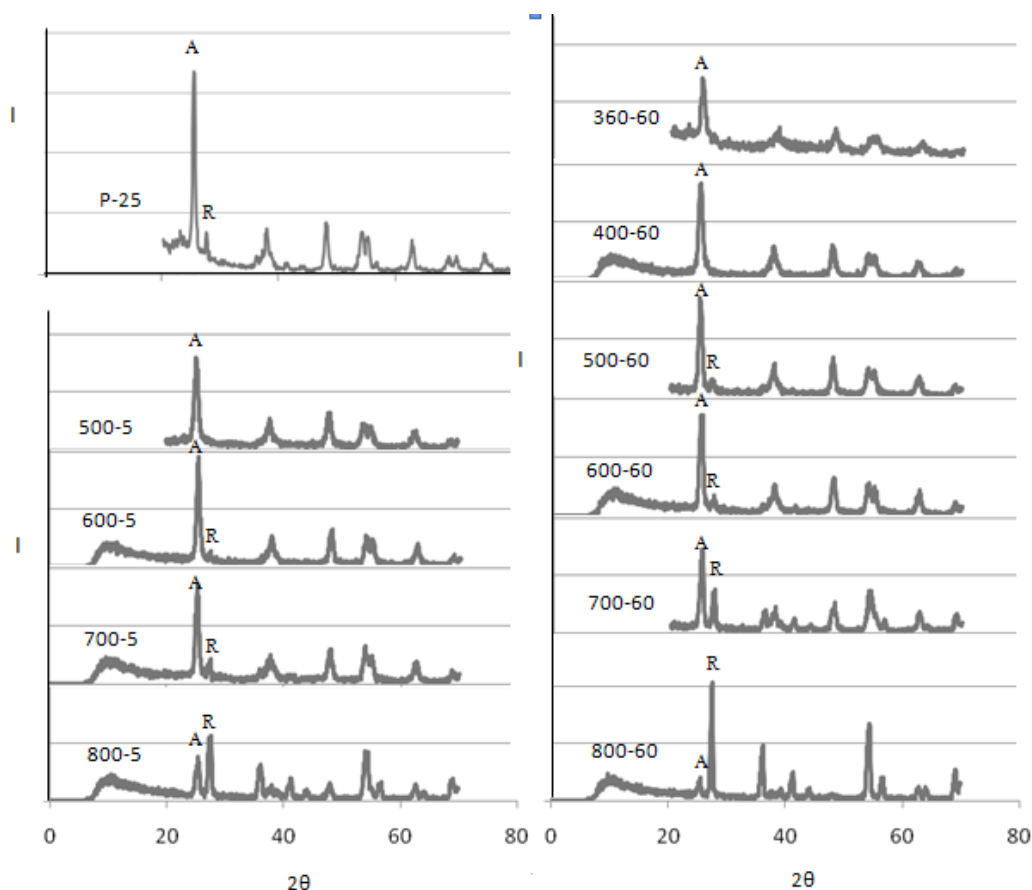


Рис. 1. Рентгенограммы образцов диоксида титана.

Температура и длительность фазы нагрева указаны на графике ( $T, ^\circ\text{C} - \tau, \text{мин.}$ ).  
Для сравнения на графике (вверху слева) приведена рентгенограмма фотокатализатора P-25

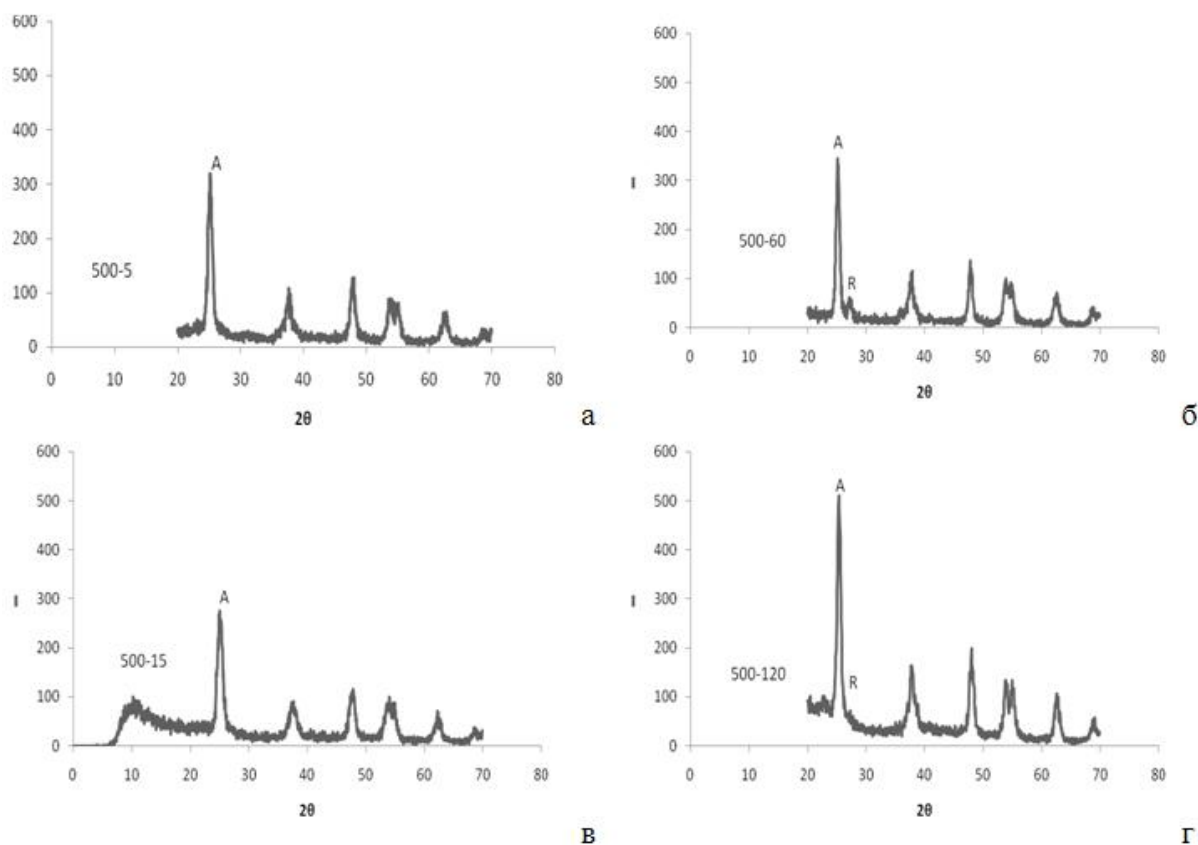


Рис. 2. Рентгенограммы образцов № 4 – 8. Длительность фазы нагрева с температурой 500° С: а. – 5 мин., б. – 15 мин., в. – 60 мин., г. – 120 мин.

Следует отметить, что диоксид титана, полученный при кратковременном воздействии температуры 700° С, оказался лучшим по фотокаталитическим свойствам. Сравнение рентгенограмм не позволяет определить причину наблюдаемого факта. В качестве предположения можно представить, что в условиях кратковременного воздействия высокой температуры 700° С одновременно с формированием нанокристаллических областей фазы анатаза из-за высокой температуры возможно образование зародышей фазы рутила, что в конечном результате приводит к образованию гетерофазных частиц. Как известно, именно на гетерофазных частицах достигаются оптимальные значения квантового выхода, т. к. фотогенерируемые носители заряда в гетерофазных частицах оказываются пространственно разделенными и не способными к рекомбинации.

Из представленных на рис. 2 рентгенограмм образцов, полученных при 500° С, можно видеть влияние длительности фазы нагрева при температуре 500° С на фазовый состав оксида титана. За времена нагрева менее 1 часа, трансформации анатаза (метастабильной модификации) в рутил не происходит. Однако наблюдается рост интенсивности рефлексов анатаза. Принимая во внимание отсутствие изменения размеров ОКР, можно предположить, что при данной температуре происходит переход частиц из аморфно-

го состояния в кристаллическое – анатаз, наличие нескольких процентов рутила является, скорее, результатом локальных флуктуаций концентрации реагентов в реакторе, чем фазовым переходом, вызванным термическим воздействием.

Результаты сравнительной количественной оценки каталитической активности по реакции фотодegradации красителя – метилового оранжевого (рис. 3) показали, что фотокаталитическая активность образца в большой степени зависит от содержания в нем анатаза, как это и было показано в большом количестве опубликованных ранее работ. Однако можно видеть образцы, существенно различающиеся между собой по фотокаталитической активности, но имеющие практически одинаковый фазовый состав, например, образцы серий № 10 и № 12.

В целом, почти все синтезированные порошки TiO<sub>2</sub>, кроме серий образцов № 1, № 14 и № 15 (рис. 3), оказались довольно эффективными фотокатализаторами. Фотокатализатор серии № 12, полученный при температуре 700°С и длительности термического воздействия 5 мин., имеет фазовый состав близкий к фотокатализатору Degussa P-25. Образцы серий № 11 и № 12 показали активность, не отличающуюся от активности контрольного образца – P-25.

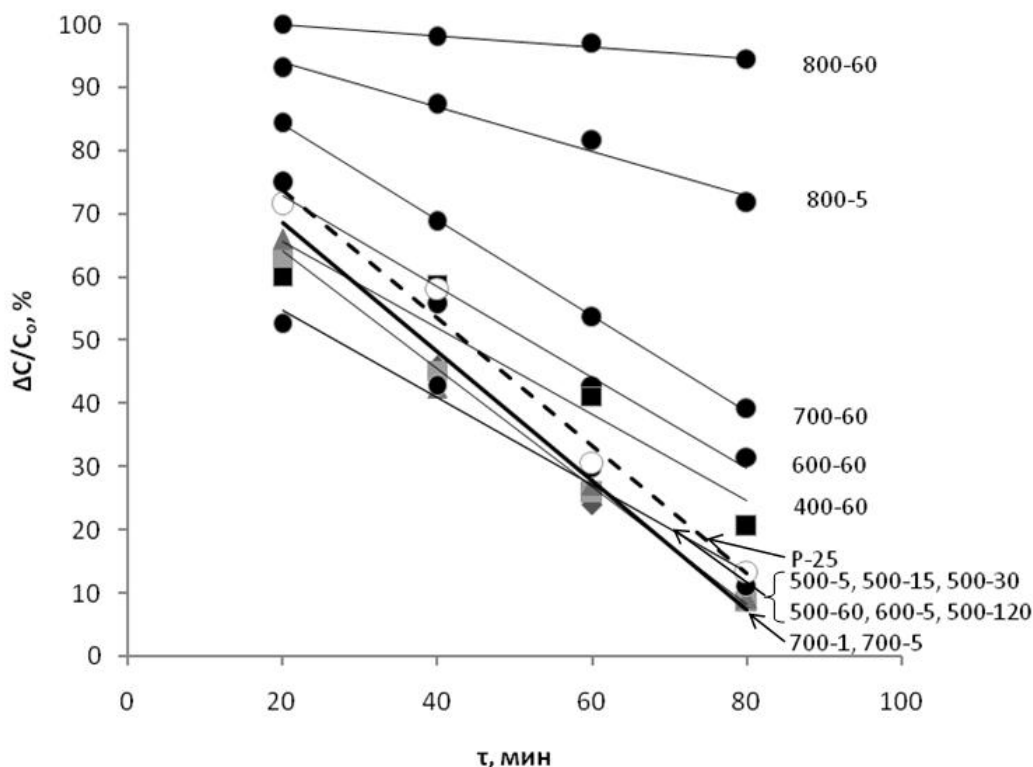


Рис. 3. Изменение концентрации красителя – метилового оранжевого при фотокаталитической деградации на образцах  $TiO_2$ . Цифры на рисунке соответствуют температуре и времени кальцинирования диоксида титана. Образец сравнения P-25 (-○-). Геометрические знаки – экспериментальные точки, линии – результат интерполяции

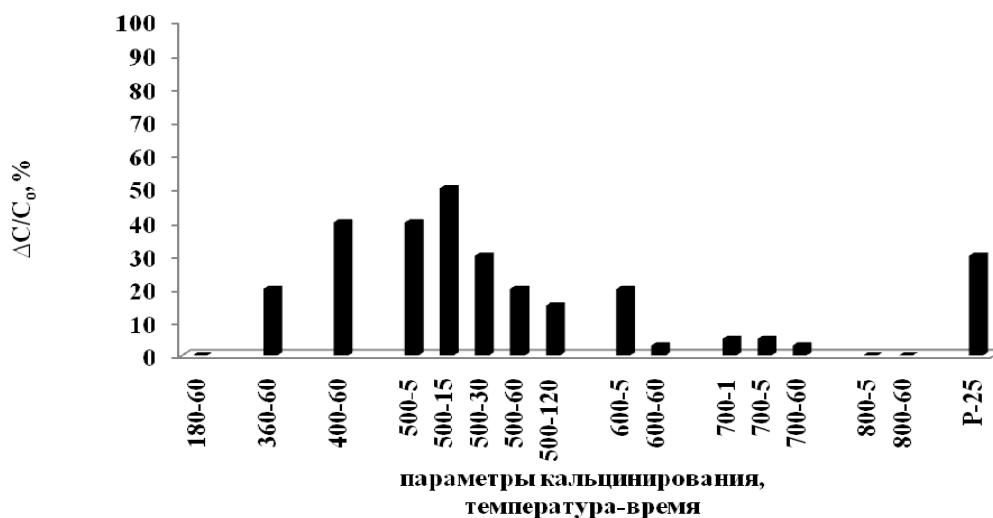


Рис. 4. Диаграмма изменения адсорбционной способности порошков  $TiO_2$  в зависимости от условий кальцинирования

Спектрофотометрическое исследование растворов красителя с частицами  $TiO_2$  позволило выявить различие в адсорбционной способности порошков  $TiO_2$ . На рис. 4 приведена диаграмма изменения концентрации красителя – метилового оранжевого в растворе после 30 минутной адсорбции на порошках  $TiO_2$  полученных при различных условиях кальцинирования

геля титаната аммония. Оказалось, что порошки  $TiO_2$  полученные при низких температурах от 360 до 500°C и длительности кальцинирования от 1 до 30 мин. имеют высокую степень адсорбции красителя. Из данных рис. 3, 4 и табл. 1 можно заключить, что положительный фотокаталитический эффект может быть получен, как на образцах обладающих высокой

адсорбционной способностью (серия № 6) по отношению к красителю, так и на образцах со средней и низкой (серии № 8, 11, 12) адсорбционной способностью. Фотодеградация красителя в растворе для исследуемых образцов и образца сравнения P-25, происходила с высокой скоростью, в то время как скорость окисления красителя адсорбированного на поверхности порошков TiO<sub>2</sub>, полученных при температурах кальцинирования 360 – 500° С была значительно ниже. По нашему мнению, значение константы фотокалалитической активности для сильно адсорбирующих образцов может быть не достоверным, т. к. оказалось, что полная фотодеградация красителя (включая краситель, адсорбированный на поверхности порошка) на таких образцах достигается путем чередования стадий: десорбция в раствор – окисление. Адсорбция красителя поверхностью образца сравнения P-25 не

снижает эффективность полного фотоокисления красителя.

Для систематизации полученных результатов, на следующем этапе работы было проведено исследование адсорбционной способности порошков TiO<sub>2</sub> по отношению к ряду красителей. Красители были выбраны на основании их строения. В исследуемую группу были выбраны катионные (метиленовый голубой, родамин Ж, сафранин Т) и анионные (метиловый оранжевый, конго красный) красители. Образцы фотокаталитического TiO<sub>2</sub> выбирали исходя из данных таблицы 1. Были использованы образец серии № 5 с аномально высокой адсорбцией, образец серии № 12 с низкой адсорбционной способностью и образец сравнения P-25. Результаты измерения убыли концентрации красителя в растворе за счет адсорбции на поверхности частиц TiO<sub>2</sub> приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение адсорбционной активности на поверхности частиц TiO<sub>2</sub>

Краситель			Образцы фотокаталитического TiO <sub>2</sub>		
тип	наименование	формула	№ 5 (500 – 15)	№ 12 (700 – 5)	(P-25)
Катионные	метиленовый голубой	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	8 %	18 %	27 %
	родамин Ж	C <sub>28</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	7 %	4 %	4 %
	сафранин Т	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> Cl	7 %	8 %	1 %
Анионные	конго красный	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	100 %	100 %	100 %
	метиловый оранжевый	C <sub>14</sub> P <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	56 %	9 %	10 %

Из данных таблицы видно, что адсорбция поверхностью фотокатализаторов различных красителей не зависит от принадлежности красителя к анионной или катионной группе. Краситель конго красный неселективно адсорбировался на всех исследуемых образцах.

Оказалось, что два красителя из исследуемого списка (метиленовый голубой, метиловый оранжевый), показали специфическую адсорбционную способность по отношению к фотокатализаторам. Так, максимальная величина адсорбции для образца серии № 5 составила 6 мг красителя метилового оранжевого на 1 г. фотокатализатора, при этом адсорбция других красителей на образцах данной серии почти не происходила. А для образцов серии № 12 (полученных при 700° С и длительности термического воздействия 5 мин.) максимальная величина адсорбции наблюдалась для красителя метилового голубого при слабой адсорбции других красителей.

На поверхности образца сравнения – фотокатализатора Degussa P-25 лучше других адсорбировался метиленовый голубой.

Кроме того, при исследовании свойств порошков TiO<sub>2</sub> было обнаружено, что в зависимости от условий получения, порошки окрашиваются в желтый цвет различной интенсивности при воздействии на них раствора пероксида водорода. Интенсивность окраски максимальна для образца полученного при температуре 180° С, также интенсивно окрашены порошки, полученные в интервале температур 360 – 500° С. С ростом температуры кальцинирования эффект окрашивания исчезает. Образцы, полученные при темпе-

ратуре 700° С и выше практически не имеют желтой окраски при воздействии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Как известно, желтую окраску в растворе пероксида водорода имеют ионы Ti<sup>4+</sup> в кислой среде. Окрашивание поверхности порошков в желтый цвет не может быть следствием присутствия Ti<sup>4+</sup> ионов захваченных из раствора. Возможной причиной наблюдаемого явления может быть наличие на поверхности TiO<sub>2</sub> кислотных центров различной силы и химической природы. Центры кислотности Льюиса или Бренстеда меняют свойства поверхности TiO<sub>2</sub> и ее взаимодействие с пероксидом водорода, с молекулами красителей, определяют ее фотокаталитическую активность.

Представляется перспективным дальнейшее исследование в этой области, так как систематическое исследование свойств TiO<sub>2</sub> с целью выявления природы и концентрации центров кислотности поверхности в зависимости от условий получения образцов TiO<sub>2</sub> открывает перспективы создания селективных сорбентов для медицины и экологии.

На основании полученных результатов можно утверждать, что выбранный метод синтеза фотокаталитически активного диоксида титана, не уступающих по активности фотокатализатору Degussa P-25, является перспективным. Предложенный нами способ синтеза не требует дорогостоящего и энергозатратного оборудования для получения значительных количеств фотокатализаторов. Это позволит снизить производственные затраты и широко использовать фотокатализаторы для очистки окружающей среды.

## Литература

1. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  / В. К. Иванов, В. Д. Максимов, А. С. Шапоров [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 55. – № 2.
2. Кристаллизация и химическая сенсibilизация фотографических эмульсий типа «ядро-оболочка» с глубинными центрами светочувствительности / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Т. А. Ларичев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1997. – № 7.
3. Кристаллизация и фотографические свойства изометрических микрокристаллов  $\text{AgBr/AgCl}$  гетероконтактного типа / Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, Ф. В. Титов [и др.] // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2003. – Т. 48. – № 5.
4. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / З. Р. Исмагилов, Л. Т. Цикоза, Н. В. Шикина [и др.] // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 9.
5. 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.). - СПб., 2007.
6. Magalhaes, F. Floating photocatalysts based on  $\text{TiO}_2$  grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes / F. Magalhaes, R. M. Lago // Solar Energy. – 2009. – Vol. 83.

## Информация об авторах:

**Степанов Антон Юрьевич** – аспирант, лаборатория прикладных исследований и разработок, КемГУ, 8-950-580-06-15, [tonystep1110@gmail.com](mailto:tonystep1110@gmail.com).

**Anton Yu. Stepanov** – post-graduate student, Laboratory of Applied Research and Development of Kemerovo State University.

**Сотникова Лариса Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, лаборатория прикладных исследований и разработок КемГУ, 8-903-940-74-95, [lorikkemerovo@gmail.com](mailto:lorikkemerovo@gmail.com).

**Larisa V. Sotnikova** – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Leading Researcher at the Laboratory of Applied Research and Development of Kemerovo State University.

**Владимиров Александр Александрович** – младший научный сотрудник, лаборатория прикладных исследований и разработок КемГУ, [sechkar@kemsu.ru](mailto:sechkar@kemsu.ru).

**Alexander A. Vladimirov** – Junior Researcher at the Laboratory of Applied Research and Development of Kemerovo State University.

**Дягилев Денис Владимирович** – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, лаборатория прикладных исследований и разработок КемГУ, 8-905-909-12-21, [denisd@rambler.ru](mailto:denisd@rambler.ru).

**Denis V. Dyagilev** – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Leading Researcher at the Laboratory of Applied Research and Development of Kemerovo State University.

**Ларичев Тимофей Альбертович** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии КемГУ, [timlar@kemsu.ru](mailto:timlar@kemsu.ru).

**Timofey A. Larichev** – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Inorganic Chemistry of Kemerovo State University.

**Пугачев Валерий Михайлович** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 58-05-91, [vm@mail.ru](mailto:vm@mail.ru).

**Valeriy M. Pugachev** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids Kemerovo State University.

**Титов Федор Вадимович** – кандидат химических наук, доцент кафедры общей физики КемГУ, [titov@kemsu.ru](mailto:titov@kemsu.ru).

**Fedor V. Titov** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of General Physics of Kemerovo State University.