

Барсуков Денис Валерьевич

«Фотоокисление СО и летучих органических соединений на поверхности гидратированных полупроводниковых катализаторов»

Шифр специальности 02.00.04

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/> 18 октября 2018 года

Дата приема к защите

23 октября 2018 года

Дата размещения автореферата на сайте

ВАК vak3.ed.gov.ru 24 октября 2018 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

на правах рукописи



БАРСУКОВ ДЕНИС ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ФОТООКИСЛЕНИЕ СО И ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРАТИРОВАННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН).

Научный руководитель: **Субботина Ирина Рудольфовна**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории № 35 Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты: **Голубева Елена Николаевна**
д.х.н., в.н.с., доцент кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Чердниченко Александр Генрихович
д.х.н., зав. кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Российского университета дружбы народов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН

Защита состоится «25» декабря 2018 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан «08» **ноября** 2018 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.02
доктор химических наук



Елисеев О.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из важнейших проблем современности является проблема загрязнения окружающей среды. Для крупных городов особенно актуальна проблема загрязнения воздуха. Активное использование двигателей внутреннего сгорания приводит к накоплению опасного уровня СО и NO_x в городском воздухе, а новые конструкционные материалы и чистящие средства повышают содержание потенциально вредных летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе помещений. Одним из способов борьбы с проблемой загрязнения воздуха является использование фотокаталитических систем очистки, показавших высокий потенциал в практическом применении. Их преимуществом является способность эффективно проводить полное окисление малых концентраций органических и неорганических загрязнителей при температуре среды без значительных энергетических затрат и использования расходных компонентов, например, адсорбентов. Типичные условия работы таких систем предполагают работу в воздухе с относительной влажностью в диапазоне 5-90%, что соответствует присутствию на поверхности фотокатализатора адсорбированной воды в количестве от долей до нескольких монослоев. Механизм образования и вклад различных реакционноспособных интермедиатов в процессах фотокаталитического окисления (ФКО) в этих условиях изучались мало по сравнению с реакциями на полностью дегидратированной поверхности полупроводников или, с другой стороны, в водной среде, и остаются в значительной степени «белым пятном» в этой области катализа. Понимание процессов, проходящих на поверхности фотокатализатора при контакте с атмосферным воздухом в процессе УФ облучения, существенно дополняет фундаментальные знания, необходимые для создания более эффективных каталитических систем и позволяет глубже изучить свойства поверхности полупроводниковых катализаторов в присутствии адсорбированной воды в количестве до нескольких монослоев.

Практическое применение фотокаталитической очистки воздуха сталкивается с проблемами низкой активности диоксида титана в окислении СО, а также с проблемой образования нежелательных или даже вредных промежуточных продуктов окисления органических соединений таких, как ацетальдегид, летучие карбоновые кислоты, формальдегид, при окислении сложных органических загрязнителей. Модифицирование TiO₂, как наиболее используемого фотокатализатора, является перспективным способом решения этих проблем. Определение роли модификаторов в процессах

адсорбции и передачи фотовозбуждения, а также центров их локализации способствует созданию ещё более эффективных фотокаталитических систем. Решение указанных вопросов является весьма актуальным направлением в фотокатализе.

Цель и задачи диссертационной работы. Основной целью настоящей работы является исследование и уточнение механизма фотокаталитического окисления газообразных молекул на полупроводниковых гетерогенных фотокатализаторах в условиях, приближенных к реальным, а именно в присутствии адсорбированной на их поверхности воды и кислорода. Более глубокое понимание процессов, происходящих на поверхности полупроводника при УФ-облучении открывает возможность разработки более эффективных фотокатализаторов для окисления органических загрязнителей до CO_2 и H_2O .

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие основные задачи:

- Исследование влияния небольших количеств адсорбированной воды на кинетику фотокаталитического окисления CO на полупроводниках с близкой шириной запрещенной зоны: TiO_2 , ZnO и CeO_2 . Рассмотрение и оценка вклада различных окислительных интермедиатов в этой реакции.
- Установление природы продуктов фотоактивации кислорода на поверхности полупроводниковых катализаторов в присутствии адсорбированной воды и их роли в фотокаталитическом окислении CO и этанола.
- Поиск способов модифицирования диоксида титана для улучшения его каталитических свойств с учетом полученных данных по активным интермедиатам, образующимся при УФ-облучении TiO_2 на воздухе.
- Изучение физико-химических и каталитических свойств модифицированных фотокатализаторов, а также исследование влияния модифицирования на кинетику фотокаталитического окисления CO и летучих органических соединений в присутствии адсорбированной воды.

Научная новизна.

1. Впервые проведено детальное исследование влияния адсорбированной воды на скорость фотокаталитического окисления CO на ряде гетерогенных фотокатализаторов – TiO_2 , CeO_2 , ZnO – с близкой шириной за-

прещенной зоны. Показано, что при уменьшении количества адсорбированной воды до монослоя и ниже зависимость скорости фотокаталитического окисления СО на TiO_2 имеет экстремальный характер с максимумом при 0.5 монослойном покрытии водой. На других фотокатализаторах – CeO_2 , ZnO такого явления не наблюдается.

2. Рассмотрен вклад различных кислородсодержащих окислительных частиц в реакции окисления СО при УФ-облучении на TiO_2 таких, как H_2O , ОН-группы TiO_2 , решеточный кислород катализатора, фотосорбированный O_2 в отсутствие или присутствии адсорбированной воды, H_2O_2). Установлено, что промежуточными активными частицами в реакции фотоокисления СО кислородом в присутствии адсорбированной воды на TiO_2 являются диамагнитные пероксо- и гидропероксиды, образующиеся в процессе фотооблучения на поверхности TiO_2 .
3. Показано, что образование значительного количества поверхностных пероксо- и гидропероксо-частиц при УФ-облучении в присутствии адсорбированной воды и кислорода является специфической особенностью TiO_2 . Эти частицы не формируются на CeO_2 , а в случае ZnO образуются лишь в небольших количествах. Установлена корреляция между образованием пероксидных частиц на TiO_2 , ZnO и CeO_2 и активностью этих катализаторов в фотокаталитическом окислении СО в присутствии адсорбированной воды.
4. Проведено испытание образцов допированного цинком TiO_2 ($\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$) в присутствии адсорбированной воды в реакции фотокаталитического окисления СО. Показано, что допирование цинком частично гидрофобизирует поверхность диоксида титана. На образце $1\%\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ это позволяет достичь оптимального покрытия адсорбированной водой (~0.5 монослоя) при более низкой температуре вакуумирования (20 °С), чем на чистом TiO_2 (60 °С). Соответственно, на образце $1\%\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ максимальная скорость фотокаталитического окисления СО также достигается при более низкой температуре вакуумирования (20 °С).
5. Впервые установлено, что поверхностные пероксо- и гидропероксо-частицы, образуемые на TiO_2 в присутствии воды и кислорода при УФ-облучении, являются окислительными частицами в реакции фотоминерализации этанола и его полупродуктов в условиях реального воздуха.
6. Исследован эффект допирования фтором на фотокаталитическую активность TiO_2 в окислении органических субстратов различной природы в условиях влажного воздуха. Продемонстрирована высокая эффек-

тивность фтор-модифицированного TiO_2 (F/TiO_2) по отношению к чистому TiO_2 в фотокаталитическом окислении паров этанола, его продуктов (ацетальдегида, муравьиной кислоты) и некоторых других ЛОС (уксусная кислота, ацетон). Найдено, что при УФ-облучении на образцах F/TiO_2 увеличивается количество фотоадсорбированного O_2 по сравнению с чистым TiO_2 .

7. Проведен анализ изменений поверхностных центров Ti^{4+} диоксида титана при фторировании. Впервые обнаружено блокирование фторид-ионом поверхностных низкокоординированных ионов Ti^{4+} на F/TiO_2 . Показано, что вакуумирование F/TiO_2 при относительно невысокой температуре (350 °С) может приводить к полному, хотя и обратимому, удалению всех поверхностных ОН-групп.

Практическая ценность работы. С практической точки зрения особый интерес представляют полученные в работе образцы фтор-модифицированного TiO_2 . Разработана методика допирования фтором коммерчески доступного и широко используемого TiO_2 . Показано, что на образцах, полученных с использованием разработанной методики, окисление трудноудаляемых полупродуктов фотокаталитической очистки в условиях реального воздуха происходит значительно быстрее, чем на исходном, применяемом на практике TiO_2 . Этот результат способствует решению одной из важнейших проблем фотокаталитических устройств очистки воздуха и открывает широкие перспективы применения полученных F-модифицированных катализаторов в этой области.

Достоверность результатов проведенных исследований основывается на высоком методическом уровне проведения настоящей работы, применении современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости и согласованности экспериментальных данных между собой.

Апробация работы. Отдельные части работы были представлены в виде докладов на конференциях: II Российском Конгрессе по Катализу Роскатализ-2014 (2-5 октября 2014, Самара); XII European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (30 August – 4 September, 2015, Kazan, Russia); IV International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: from Molecular to Industrial Level” (5–6 September 2015, Kazan, Russia); X Всероссийская конференция "Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций" – ChemInt2015 (12-14 октября 2015, Московская область); X International Conference Mechanisms of Cata-

lytic Reactions: X MCR (October 2–6 2016, Svetlogorsk, Kaliningrad region, Russia); VII Молодежная конференция ИОХ РАН (17–18 мая 2017, Москва, Россия); XIII European Congress on Catalysis – EuropaCat-XIII (27–31 August, 2017, Florence, Italy).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, 7 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций, зарегистрирован 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 149 страниц. Диссертация содержит 57 рисунков и 8 таблиц. Список цитируемой литературы включает 300 наименований.

Личный вклад соискателя. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, анализе литературы по теме исследования, разработке методики приготовления фотокатализаторов, проектировании и создании установок для каталитических и спектроскопических экспериментов. Автор самостоятельно проводил каталитические и спектроскопические эксперименты, участвовал в обработке и интерпретации результатов. Совместно с соавторами осуществлял подготовку к публикации статей, представлял полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи работы. Также обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** приведен обзор литературных данных по теме работы. Рассмотрены различные явления фотостимулированных реакций, особенности фотокаталитических реакций. Освещены основные процессы, протекающие на поверхности фотокатализатора после поглощения света достаточной энергии, рассмотрено влияние различных физико-химических факторов на кинетику фотокаталитических реакций. Проанализированы современные представления о механизме фотокаталитических реакций окисления на границе раздела фаз газ – твердое тело, основное внимание уделено реакциям на диоксиде титана.

В **Главе 2 (Материалы и методы)** приведены данные об использованных фотокатализаторах, методиках их получения и методах изучения физико-химических и каталитических свойств фотокатализаторов.

В работе были исследованы образцы оксидных катализаторов: TiO_2 (Hombikat UV-100, анатаз, $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$; Degussa P25, 30% рутил, 70% анатаз, $S_{\text{уд}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$), CeO_2 (Rhodia Catalysts & Electronics, France, $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$), ZnO_I (Merck, $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$), ZnO_{II} (синт., $S_{\text{уд}} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$) и модифицированные образцы $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ и F/TiO_2 . Образцы $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$, содержащие 0,2, 1, 5, и 20% Zn по массе были приготовлены пропиткой TiO_2 водным раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и последующим разложением при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме. Образцы F/TiO_2 получали двумя способами. Первый способ заключался в обработке коммерческого TiO_2 Hombikat UV-100 подкисленным раствором фторида натрия ($\text{pH} = 3$) с последующим отделением маточного раствора декантацией и промыванием осадка дистиллированной водой (обозначены как $\text{F}/\text{TiO}_2\text{-XXX}$, где XXX – концентрация NaF в mM в ходе приготовления или $\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$). По второму способу навеску TiO_2 пропитывали раствором NH_4F по влагоемкости и прокачивали при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (обозначение $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$).

Относительная поверхностная концентрации адсорбированной воды (покрытие водой) оценивалась по интегральной интенсивности полосы составных колебаний ($\nu_2 + \nu_3$), т.е. суммы валентного асимметричного ν_3 и деформационного ν_2 колебания H_2O в области $4700\text{-}5500 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре диффузного отражения с Фурье-преобразованием (DRIFT). Данные ИК-измерений соотносились с потерей массы в ходе термогравиметрических измерений в диапазоне температур $20\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследование каталитических свойств образцов в фотоокислении CO проводили в закрытом реакторе-ампуле, снабженном кварцевым и флюоритным окнами для УФ-облучения и регистрации DRIFT спектров, соответственно, подсоединенном также к вакуумной установке и масс-спектрометру. Приведена схема установки. Для изменения содержания адсорбированной воды на поверхности катализаторов образцы подвергали термовакuumной обработке при различных температурах. Реакция фотокаталитического окисления CO проводилась при комнатной температуре.

Изучение кинетики фотокаталитического окисления паров органических соединений в условиях атмосферного воздуха проводилось при комнатной температуре в герметичном пластиковом боксе, снабженном датчиком влажности и специальными окнами, прозрачными в ИК- и УФ-области для регистрации ИК-спектров газовой фазы in-situ и облучения УФ-светом образцов, соответственно.

Используемые в работе катализаторы исследовали комплексом физико-химических методов, включающим низкотемпературную адсорбцию азота, термогравиметрию, просвечивающую электронную микроскопию и ИК-спектроскопию.

Для регистрации промежуточных соединений в области колебаний O-O связи (O_2^- , пероксо-групп и H_2O_2), образующихся на поверхности фотокатализаторов в ходе их облучения в различной атмосфере нами был разработан специальный метод регистрации ИК-спектров на просвет. Суть метода заключается в нанесении образца из водной суспензии на тонкие Si-пластины, толщиной ~ 0.4 мм, с поверхностной плотностью образца ~ 1.3 мг/см². Пластина может быть облучена УФ-светом, с последовательной или одновременной регистрацией ИК-спектров. Использование малых плотностей нанесения (малых толщин) образца при такой методике позволяет наблюдать за изменениями в спектральной области, где существует собственное поглощение материала.

Глава 3. Фотокаталитическое окисление CO

В Главе 3 приведены результаты исследования фотокаталитического окисления CO на различных гетерогенных фотокатализаторах: TiO_2 , ZnO, CeO_2 , Zn^{2+}/TiO_2 . Особый интерес представляло изучение этого процесса в присутствии адсорбированной воды, так как в литературе этот вопрос практически не рассматривался, результаты подобной работы представляют интерес для понимания особенностей механизмов фотокаталитического окисления.

Фотокаталитическое окисление CO на чистом диоксиде титана

Проведено изучение влияния покрытия адсорбированной водой поверхности TiO_2 на скорость фотокаталитического окисления CO. На рисунке 1 показана зависимость скорости фотокаталитического окисления CO от покрытия TiO_2 адсорбированной водой. Как видно, скорость фотокаталитического окисления CO на TiO_2 проходит через максимум, который наблюдается при поверхностной концентрации воды ~ 4 молекул H_2O/nm^2 , что соответствует полумонослойному покрытию водой.

Для определения частиц, ответственных за увеличение скорости фотокаталитического окисления CO, был проведен ряд экспериментов по окислению CO под действием УФ-облучения в присутствии разнообразных окислителей таких, как фотосорбированный O_2 , H_2O_2 , H_2O и решеточный кислород.

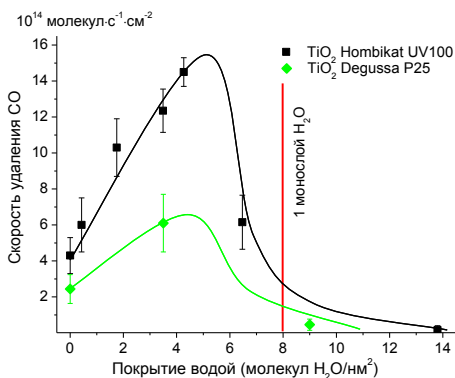


Рисунок 1 – Зависимость скорости фотокаталитического окисления СО на TiO_2 от покрытия адсорбированной водой.

Варьируя такие параметры, как а) – покрытие водой, б) – количество предварительно фотосорбированного кислорода и в) – количество нанесенной H_2O_2 были получены системы, в которых окислительная активность определенных частиц может быть выявлена наиболее отчетливо. Эти системы были протестированы в реакции фотоокисления СО в отсутствие газообразного O_2 и сопоставлены со скоростью фотоокисления СО в смеси с O_2 на TiO_2 (таблица 1).

Таблица 1. Участие различных окислительных агентов в фотокаталитическом окислении СО на TiO_2 в отсутствие газообразного кислорода.

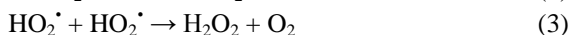
Температура вакуумирования TiO_2 перед взаимодействием с СО / покрытие водой	Начальная скорость окисления СО, 10^{14} молекул·с ⁻¹ ·см ⁻² с участием различных окислителей и их поверхностная концентрация, в скобках (молекул/нм ²)				
	$\text{O}_{2(\text{газ})} + \text{CO}_{(\text{газ})}$ (для сравнения)	в отсутствие газообразного O_2			
		O_2 (фотосорб)	H_2O_2 (адсорб)	$\text{H}_2\text{O}_{\text{адс, ОН-гр.}}$	$\text{O}_{\text{реш, ОН-гр.}}$
350 °С / поверхность дегидратирована, присутствуют остаточные OH^-	4.3	0.2 (<0.005)	–	–	~0 (~10)
60 °С / 0.5 монослоя H_2O	14.5	4.5 (0.32)	5.3 (0.26)	0.5 (4.0)	–

Полученные результаты позволяют сделать несколько важных выводов. Во-первых, установлено, что вклад решеточного кислорода и остаточ-

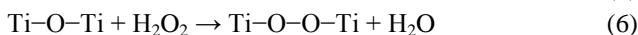
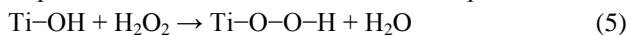
ных OH-групп (при фотовозбуждении, согласно литературным данным – $O^{\cdot-}$ и OH^{\cdot} , соответственно) пренебрежимо мал. Во-вторых, обнаружено, что фотосорбция O_2 на полностью дегидратированной поверхности идёт плохо и вклад таких форм кислорода (согласно литературе – $O_2^{\cdot-}$, $O_3^{\cdot3-}$, $O_3^{\cdot-}$) в фотокаталитическое окисление CO невелик. В-третьих, данные показывают, что в присутствии адсорбированной воды (~0.5 монослоя) и отсутствии других окислителей скорость фотоокисления CO увеличивается незначительно. В-четвертых, согласно полученным данным, адсорбция воды на полностью дегидратированный TiO_2 приводит к кратному увеличению количества фотосорбированного O_2 при УФ-облучении. При этом скорость фотоокисления CO на таких образцах с фотосорбированным O_2 вырастает более чем на порядок и становится сравнимой (в пределах одного порядка) со скоростью фотокаталитического окисления CO при проведении реакции в смеси $CO + O_2$ при одинаковом покрытии адсорбированной водой. И, наконец, установлено, что при ~0.5 монослоя адсорбированной воды скорость фотоокисления CO фотосорбированным кислородом и предварительно нанесенной H_2O_2 приблизительно равны, при сопоставимых поверхностных концентрациях.

Эти результаты приводят к выводу об образовании различных пероксочастиц в качестве продуктов фотосорбции кислорода на TiO_2 и окислителя в фотопревращении CO. Была предложена следующая схема превращений:

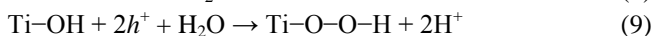
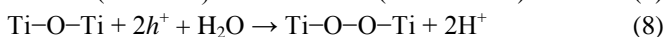
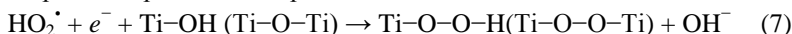
1. Фотоадсорбция кислорода и образование H_2O_2



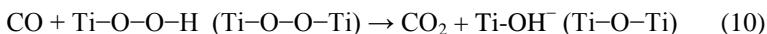
2. Образование пероксидов $Ti-O-O-H$ и $Ti-O-O-Ti$ через H_2O_2 :



3. Прямое образование пероксидов $Ti-O-O-H$ и $Ti-O-O-Ti$:



4. Взаимодействие с CO:



Фотокаталитическое окисление CO на других фотокатализаторах

Представляло интерес выяснить, наблюдается ли обнаруженное нами влияние адсорбированной воды на скорость фотоокисления СО на других полупроводниковых оксидных фотокатализаторах. Для исследования были взяты CeO_2 и ZnO , близкие к TiO_2 по ширине запрещенной зоны. Результаты измерения скорости ФКО монооксида углерода на ZnO и CeO_2 в зависимости от температуры удаления H_2O в вакууме и сравнение с результатами для TiO_2 (рисунок 2) показывают, что скорость фотокаталитического окисления СО проходит через максимум только на TiO_2 , тогда как на других катализаторах скорость фотоокисления СО монотонно возрастает с увеличением температуры вакуумирования.

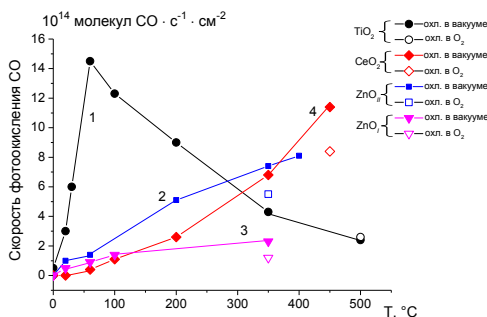


Рисунок 2 – Скорость фотокаталитического окисления СО на **1** – TiO_2 , **2** – ZnO_{II} , **3** – ZnO_I , **4** – CeO_2 в зависимости от температуры термовакuumной обработки. Незаполненные маркеры соответствуют скорости на образцах, охлажденных в кислороде

При этом, на дегидроксилированных образцах, вакуумированных при температурах выше 350°C , активность в фотоокислении СО падает в ряду $\text{CeO}_2 > \text{ZnO}_{II} > \text{ZnO}_I \approx \text{TiO}_2$, а при частичной гидратации образцов после предварительной обработки при $20\text{--}100^\circ\text{C}$ в ряду $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} \geq \text{CeO}_2 \approx 0$.

Согласно данным ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа в условиях атмосферного воздуха на ZnO и CeO_2 содержится больше адсорбированной воды, чем на TiO_2 , однако она полностью десорбируется при меньших температурах вакуумирования (рисунок 3). Поэтому низкие скорости фотокаталитического окисления на ZnO и CeO_2 при частичной гидратации образцов не могут быть обусловлены только лишь блокированием поверхности ZnO и CeO_2 адсорбированной водой.

Примечательно также, что скорость ФКО монооксида углерода снижается на ZnO и CeO_2 , если их охлаждение после высокотемпературных обработок проводить в кислороде, а не в вакууме. На основе этих данных и анализа литературы был сделан вывод, что различие в фотокаталитической активности в окислении СО на полностью дегидратированных ZnO , TiO_2 и CeO_2 связано с различной концентрацией кислородных вакансий, которые

после высокотемпературных обработок легче формируются на ZnO и CeO₂ и способствуют увеличению скорости фотоокисления CO. При этом высокая скорость фотокаталитического окисления CO на TiO₂ в условиях частичного покрытия поверхности адсорбированной водой является специфической особенностью этого катализатора.

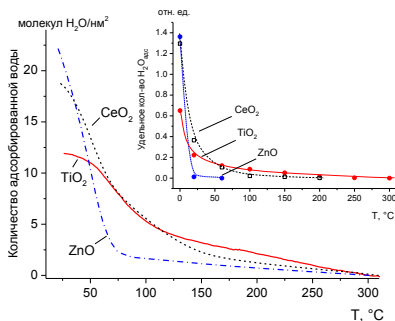


Рисунок 3 – Концентрация адсорбированной воды на TiO₂, ZnO и CeO₂ по данным термогравиметрии (при продувке сухим воздухом) и интегральной интенсивности полосы составных колебаний ($\nu_2 + \nu_3$) воды в области 4700-5500 см⁻¹ на врезке (при вакуумировании)

В фотокаталитическом окислении CO были также испытаны образцы TiO₂, модифицированные цинком с различным содержанием (Zn²⁺/TiO₂). Результаты ИК-спектроскопических измерений показали, что допирование TiO₂ цинком приводит к частичной гидрофобизации TiO₂ – на таком образце концентрация адсорбированной воды и температура её десорбции ниже, чем на чистом TiO₂ (рисунок 4А).

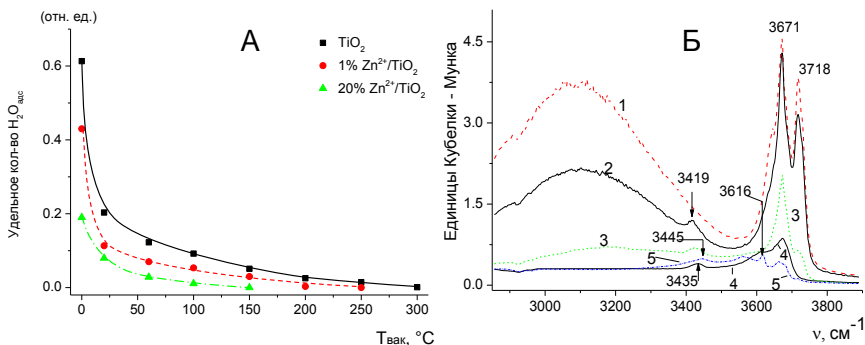


Рисунок 4 – (А): Относительное количество адсорбированной воды, рассчитанное по площади полосы H₂O ($\nu_2 + \nu_3$) в ИК-спектре и нормированное к площади поверхности образцов. (Б): ИК-спектры в области OH-групп **1** – TiO₂ и Zn²⁺/TiO₂ после вакуумирования при 350 °C с содержанием цинка: **2** – 1% Zn²⁺/TiO₂, **3** – 5% Zn²⁺/TiO₂, **4** – 20% Zn²⁺/TiO₂, **5** – ZnO.

Степень гидрофобизации растет с увеличением содержания цинка. Было также обнаружено, что с увеличением содержания цинка в допированных образцах первоначально происходит замещение терминальных ОН-групп, прочно удерживающих воду (полоса 3718 см^{-1} , рисунок 4Б), а затем и мостиковых ОН-групп (полоса 3671 см^{-1}). Повышение содержания цинка до 20% приводит к появлению в ИК-спектрах модифицированных образцов полос, характерных для ZnO (3435, 3616 см^{-1}), что свидетельствует об образовании на поверхности островков ZnO.

Каталитические измерения показали, что на Zn-модифицированных образцах наблюдается смещение максимума скорости фотокаталитического окисления CO в сторону меньших температур вакуумирования (табл. 2). Такой результат, по-видимому, связан с уменьшением концентрации адсорбированной воды и температуры её десорбции с поверхности модифицированных образцов (рисунок 4А), что позволяет достичь оптимального покрытия водой в ~ 0.5 монослоя при меньших температурах вакуумирования.

Таблица 2. Скорость фотоокисления CO (W) на $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ с различной концентрацией цинка (масс. %) в зависимости от температуры (Т) предваккуумирования образцов

Т, °С	W, 10^{14} молекул $\text{CO} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$				
	0%	0.2%	1%	5%	20%
20	4	10.0	12.2	9.1	4.9
60	14.5	13.0	10.9	6.6	4.6
150	10	6.2	5.9	5.2	4.3
350	4.3	4.3	4.2	4.2	3.9

Видно, что на образцах $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ с содержанием цинка 0.2, 1 и 5% достаточно высокая скорость окисления CO наблюдается уже после вакуумирования при комнатной температуре.

Глава 4. ИК-спектроскопическое изучение фотоактивации кислорода

Глава 4 посвящена исследованию образования на поверхности гидратированных фотокатализаторов продуктов фотоактивации кислорода с помощью ИК-спектроскопии и их дальнейшего участия в окислении адсорбированных молекул. Для достижения этой цели использовался специальный метод регистрации ИК-спектров на просвет с применением тонких кремниевых пластин, описанный в главе 2.

*Образование продуктов фотоактивации кислорода при
УФ-облучении TiO_2 , ZnO и CeO_2 на воздухе*

Сравнение ИК-спектров фотокатализаторов (ZnO , CeO_2 и TiO_2) в ходе облучения УФ светом в атмосфере воздуха обнаружило существенное различие в природе образуемых интермедиатов (рисунок 5). Было показано, что на TiO_2 УФ-облучение приводит к появлению ряда полос в области $800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ ($852, 912, 937, 982\text{ см}^{-1}$), отнесенных к валентным O-O колебаниям в пероксидных частицах, тогда как на ZnO и CeO_2 этого не происходит. Облучение ZnO сопровождается слабым ростом полос в указанной области, однако основным продуктом облучения является $\text{O}_2^{\cdot-}$ (1157 см^{-1}).

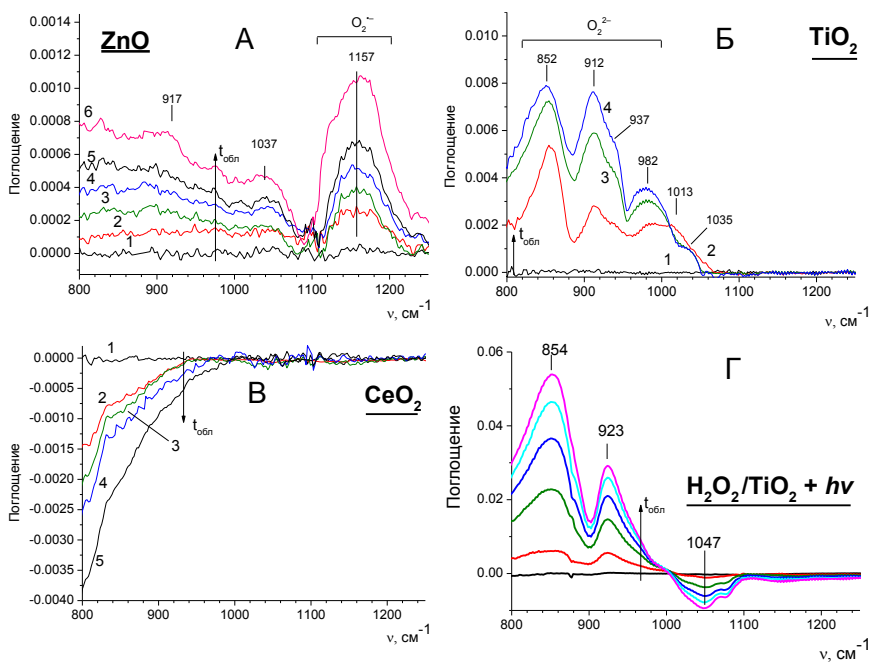


Рисунок 5 – Разностные ИК-спектры **А** – ZnO , **Б** – TiO_2 , **В** – CeO_2 до (1) и после УФ-облучения на воздухе в течение 2 – 45 мин, 3 – 90 мин, 4 – 135 мин, 5 – 180 мин, 6 – 225 минут. **Г** – в ходе УФ-облучения TiO_2 с нанесенной H_2O_2 на воздухе.

Отнесение полос в области $800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ к пероксидным структурам подтверждается рядом дополнительных экспериментов. Во-первых, тем, что фоторазложение нанесенного на TiO_2 , пероксида водорода сопровождается ростом полос в этом же диапазоне частот, с максимумами ($854, 923$

см⁻¹, рисунок 5Г) лежащими вблизи (± 10 см⁻¹ и ниже) максимумов, наблюдающихся при облучении гидратированного TiO₂ на воздухе (рисунок 5Б). Кроме того из литературы известно, что в этом процессе газообразный кислород выделяется в количестве ниже стехиометрического, и пероксидные частицы предполагаются одними из стабильных продуктов. Во-вторых, данными, показывающими, что интенсивность полос сильно уменьшается, если облучение проводить в сухом воздухе и/или в отсутствии кислорода в атмосфере (рисунок 6), что хорошо согласуется с данными кинетических экспериментов, приведенных в главе 3.

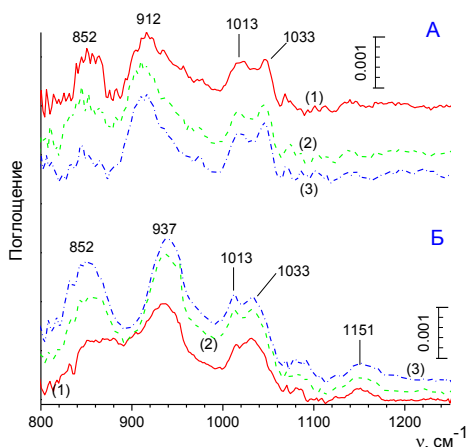


Рисунок 6 - Разностные ИК-спектры TiO₂ после УФ-облучения

А – в среде Аг при относительной влажности (ОВ) 30%.

Б – в сухом воздухе (ОВ = 0.1%)

в течение **1** –45 мин, **2** –90 мин, **3** – 135 мин.

Таким образом, полученные данные, отчетливо демонстрируют образование различных форм пероксидных частиц на поверхности диоксида титана при облучении УФ-светом в присутствии адсорбированной воды и отсутствие таких частиц на поверхности ZnO и CeO₂. Точное приписание наблюдаемых полос в области 800-1000 см⁻¹ к тем или иным пероксидным структурам пока не представляется возможным, однако, большое количество наблюдаемых полос в ИК-спектре указывает на многообразие форм пероксидов на поверхности TiO₂ при УФ-облучении.

При этом время жизни этих частиц может составлять, по крайней мере, несколько минут (время необходимое для записи ИК-спектра), что соотносится со временем жизни специально подготовленных интермедиатов (фотосорбированного на гидратированную поверхность TiO₂ кислорода) в условиях фотоокисления СО (глава 3) и указывает на общую природу этих частиц. В присутствии адсорбированной воды наблюдается также корреляция между скоростью фотоокисления СО и количеством перок-

сидных частиц, образующихся на их поверхности при УФ-облучении, которые падают в ряду $\text{TiO}_2 \gg \text{ZnO} > \text{CeO}_2$.

Наблюдение за полосами пероксидов в ходе фотокаталитического окисления CO и паров этанола на TiO_2

Наибольший интерес представляет прямое экспериментальное подтверждение участия пероксидных частиц в фотокаталитических реакциях. Какие-либо данные об участии образуемых при УФ-облучении пероксочастиц в качестве окислительных интермедиатов в литературе отсутствуют. Более того, в некоторых работах предполагают, что пероксочастицы и H_2O_2 являются побочными продуктами фотокаталитических реакций.

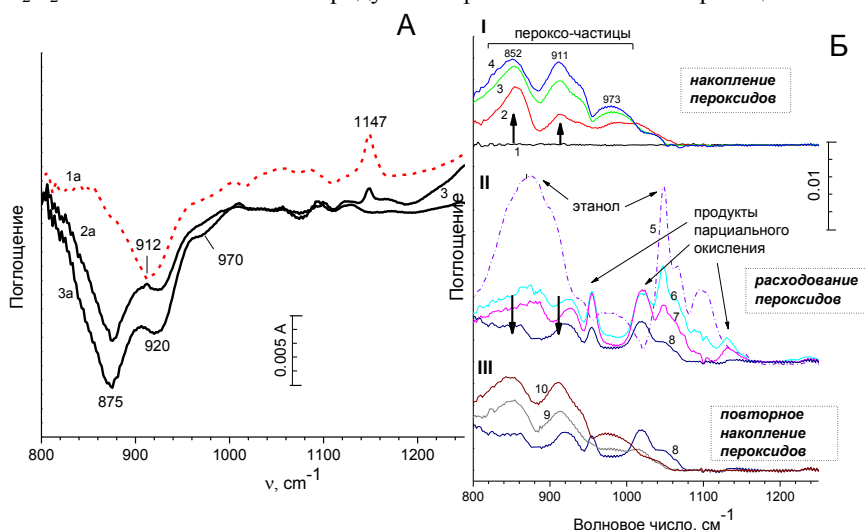


Рисунок 7 –Разностные ИК-спектры TiO_2 , иллюстрирующие участие пероксо-частиц в фотокаталитическом окислении CO и этанола на TiO_2 .

(А) – после облучения в атмосфере CO (влажность 0.1% RH) диоксида титана в течение 1 часа **1а** – с предварительно фоторазложенной H_2O_2 , **2а** – с предварительно термически разложенной при 250 °C H_2O_2 , **3а** – образец **2а** дополнительно облучался в атмосфере CO 1 час.

(Б) – в ходе окисления паров этанола. **I** – до (**1**) и после УФ-облучения TiO_2 на воздухе в течение 45 (**2**), 90 (**3**) и 135 (**4**) минут (влажность 20% RH); **II** – при фотокаталитическом окислении паров этанола (**5**) – адсорбция этанола на облученный TiO_2 ; после УФ-облучения в течение 10 (**6**), 20 (**7**), 45 минут (**8**); **III** – дальнейшее УФ-облучение TiO_2 в течение 90 (**9**) и 135 минут (**10**).

Для подтверждения того, что пероксидные частицы могут выступать в роли окислителя СО был проведен следующий эксперимент. Пероксидные частицы были получены длительным фоторазложением или непродолжительным термическим разложением H_2O_2 , адсорбированного на TiO_2 , после чего образец облучали в атмосфере СО при нулевой влажности. Разностные ИК-спектры (рисунок 7А) показали, что в ходе УФ-облучения в атмосфере СО происходит уменьшение полос ($912, 920, 875 \text{ см}^{-1}$), присутствующих в спектрах TiO_2 , как облученного на воздухе, так и в ходе фоторазложения адсорбированной на нем H_2O_2 (рисунок 5Б,Г). Это свидетельствует, что пероксо-частицы участвуют в фотоокислении СО.

В отличие от СО фотокаталитическое окисление многих органических соединений может протекать с высокой скоростью даже в присутствии нескольких монослоев воды. *In-situ* наблюдение в этих условиях за полосами пероксидов в ИК-спектре в ходе фотокаталитического окисления паров модельного соединения этанола показало, что предварительно накопленные на поверхности TiO_2 пероксидные частицы практически полностью расходуются в процессе фотокаталитического окисления паров этанола и его полупродуктов, а после завершения фотокаталитического окисления вновь накапливаются на поверхности (рисунок 7Б).

Представленные данные позволяют сделать вывод, что пероксо-комплексы, образующиеся на поверхности гидратированного TiO_2 при УФ-облучении в присутствии кислорода являются интермедиатами фотокаталитического окисления СО и, по крайней мере, некоторых органических соединений.

Глава 5. Фотокаталитическое окисление ЛОС

Глава 5 посвящена изучению процессов полного окисления ЛОС на поверхности гидратированных фотокатализаторов в контексте проблемы очистки воздуха. Одной из основных проблем устройств фотокаталитической очистки воздуха является образование нежелательных продуктов неполного окисления. Поскольку эта проблема особенно актуальна при окислении разнообразных спиртов, то особое внимание было уделено фотокаталитическому окислению паров этанола как модельного загрязнителя атмосферного воздуха. Исследования проводились на чистом TiO_2 и на TiO_2 , допированном фтором.

Фотоокисление паров этанола

Было обнаружено, что на фтор-модифицированном TiO_2 (F/TiO_2), полученном обработкой водной суспензии TiO_2 раствором NaF при pH 3 ре-

акция полного фотокаталитического окисления паров этанола до CO_2 и H_2O протекает значительно быстрее, чем на недопированном TiO_2 (рисунок 8). Это следует из анализа кинетических кривых превращения, как исходного вещества этанола, так и основного полупродукта – ацетальдегида, и, что важнее всего, конечного продукта – CO_2 (рисунок 9). Количественное сравнение результатов для F/TiO_2 и TiO_2 показывает, что полное удаление из газовой фазы промежуточного продукта – ацетальдегида происходит на F/TiO_2 за существенно меньшее время (~ 2 раза), чем на чистом TiO_2 . Похожие результаты получаются и при образовании конечного продукта реакции – CO_2 . Так, из рисунка 9 видно, что в то время как на F/TiO_2 полная минерализация достигается за ~ 70 минут, на TiO_2 для этого требуется более 150 минут.

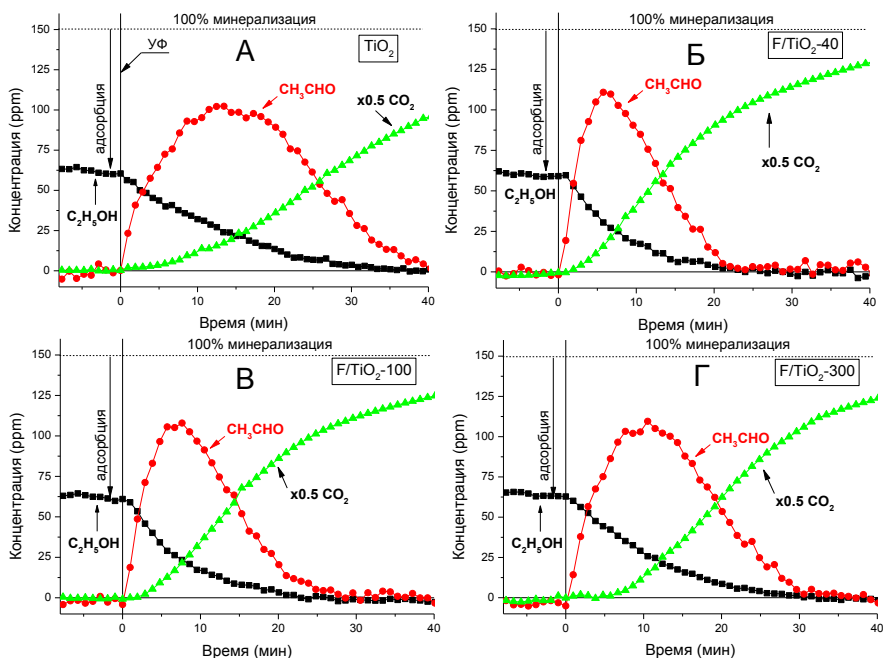


Рисунок 8 – Концентрация $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (—■—), ацетальдегида (—●—) и $0.5 \times \text{CO}_2$ (—▲—) в ходе фотокаталитического окисления паров этанола (150 ppm) на чистом (A) и допированном фтором TiO_2 : $\text{F/TiO}_2\text{-40}$ (Б), $\text{F/TiO}_2\text{-100}$ (В) и $\text{F/TiO}_2\text{-300}$ (Г). $T = 20^\circ\text{C}$, относительная влажность 37.5%.

Важно отметить, что в литературе практически отсутствуют данные о столь существенном увеличении фотокаталитической активности в реакции *полного окисления* в условиях *влажного воздуха*. С практической точ-

ки зрения важно, что полученный в работе фотокатализатор F/TiO₂ проявляет повышенную активность по отношению к коммерческому, широко применяемому в практических приложениях образцу TiO₂ – Hombikat UV-100 (Sachtleben Chem.)

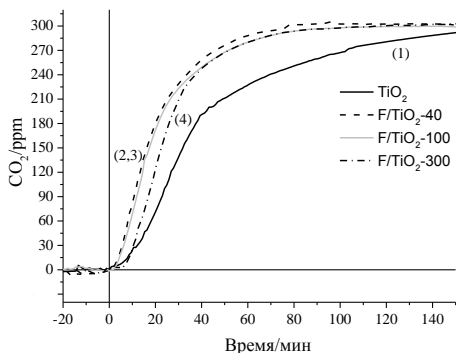


Рисунок 9 – Концентрация CO₂ в ходе фотокаталитического окисления паров этанола на **1** – TiO₂, **2** – F/TiO₂-40, **3** – F/TiO₂-100, **4** – F/TiO₂-300.

Сравнение ИК-спектров диффузного отражения чистого и модифицированного TiO₂ в области составных ($\nu_2 + \nu_3$) колебаний адсорбированной воды в диапазоне 4600-5400 см⁻¹, показало, что на фторированных образцах покрытие адсорбированной водой выше, чем на чистом TiO₂, и растет с увеличением концентрации NaF во время синтеза. Избыточное количество адсорбированной воды на F/TiO₂-300 является вероятной причиной сниженной активности этого образца.

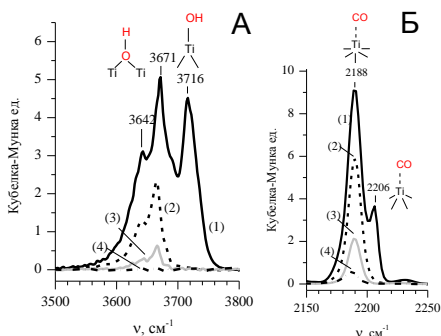


Рисунок 10 - ИК-спектры диффузного отражения **А** – в области OH-групп после предварительной термовакуумной обработки при 350 °С в течение 30 мин **1** – TiO₂, **2** – F/TiO₂-40, **3** – F/TiO₂-100, **4** – F/TiO₂-300; **Б** – СО (10 Торр), адсорбированного на этих образцах при комнатной температуре.

Анализ ИК-спектров диффузного отражения в области колебаний OH-групп и адсорбированного СО образцов F/TiO₂ (рисунок 10) обнаружил ряд изменений в структуре поверхности фторированных образцов. Было установлено, что фторирование приводит к замещению поверхностных терминальных OH-групп на ионы F⁻ (исчезновение полосы 3716 см⁻¹,

рисунок 10А) и блокированию низкокоординированных (координационное число 4) центров Ti^{4+} (исчезновение полосы $\sim 2206\text{ см}^{-1}$ в спектре адсорбированного СО, рисунок 10Б). Также происходит частичное удаление мостиковых ОН-групп (полосы $3671, 3642\text{ см}^{-1}$ рисунок 10А) и блокирование регулярных (координационное число 5) центров Ti^{4+} ионами фтора (полоса 2188 см^{-1} рисунок 10Б) при увеличении концентрации NaF в процессе обработки.

Фотоокисление других ЛОС

Установлено неодинаковое влияние допирования фтором на фотокалалитическую активность TiO_2 в окислении летучих органических соединений различной природы. Было обнаружено существенное увеличение скорости фотоокисления на F/TiO_2 важных загрязнителей, которые являются типичными полупродуктами фотокалалитической очистки воздуха (ацетальдегид, уксусная и муравьиная кислоты), тогда как некоторые другие вещества превращаются на этих катализаторах с такой же скоростью или хуже, чем на немодифицированном TiO_2 (рисунок 11).

Это говорит о том, что влияние фтора на фотокалалитическую активность TiO_2 носит субстрат-специфический характер. Нельзя, однако, исключать, что снижение скорости окисления некоторых ЛОС связано с их растворимостью в воде, так как на F/TiO_2 адсорбируется большее количество воды, чем на TiO_2 . Так, бензол и H_2S ограниченно растворимы в воде, а скорости их окисления на F/TiO_2 существенно ниже, чем на чистом TiO_2 . Скорости же фотоокисления неограниченно растворимых в воде этанола, ацетальдегида, ацетона и уксусной кислоты значительно выше на F/TiO_2 , чем на недопированном TiO_2 .

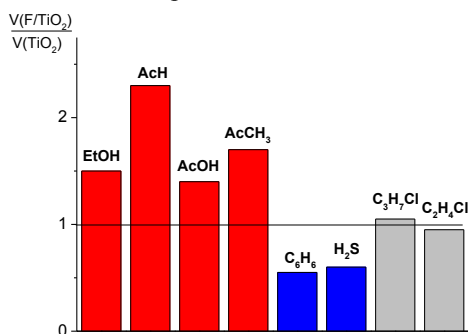


Рисунок 11 – Отношение скоростей фотокалалитического окисления различных соединений на чистом и допированном фтором диоксиде титана

Обнаружено существенное влияние способа модифицирования фтором на фотокалалитическую активность TiO_2 . Было проведено сравнение

активности образцов F/TiO_2 , приготовленных двумя способами: обработкой TiO_2 подкисленным раствором NaF (обозн. $NaF+H^+/TiO_2$) и пропиткой TiO_2 раствором NH_4F с последующем прокаливанием при $350\text{ }^\circ C$ (обозн. NH_4F/TiO_2). Найдено, что оба образца демонстрируют близкую эффективность в окислении этанола в ацетальдегид и ацетальдегида в муравьиную кислоту. Однако, при окислении муравьиной кислоты до CO_2 образец $NaF+H^+/TiO_2$ проявляет более высокую активность, чем NH_4F/TiO_2 (рисунок 12).

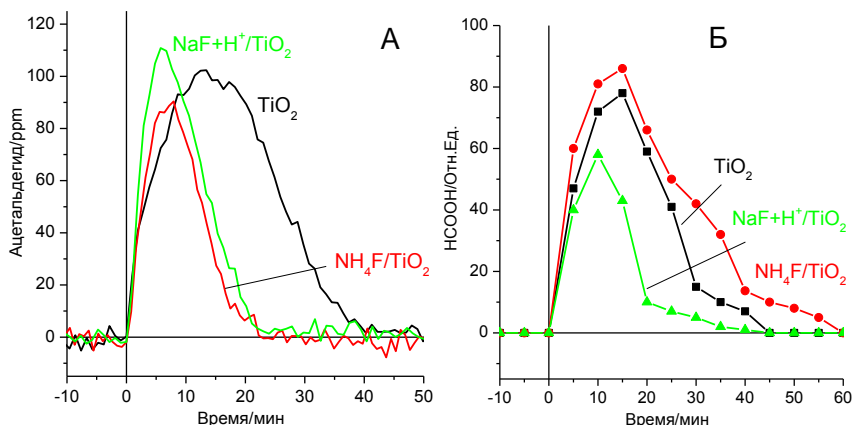


Рисунок 12 – Кинетические кривые А – ацетальдегида и Б – муравьиной кислоты в ходе окисления паров этанола на F/TiO_2 , полученном разными способами.

Образование пероксо-частиц на F/TiO_2

Исследовано образование пероксо-частиц на поверхности F/TiO_2 , полученных разными способами. Проведена регистрация ИК-спектров в области колебаний $O-O$ связи пероксо-групп образцов F/TiO_2 при их УФ-облучении на воздухе (рисунок 13). Анализ приведенных данных при сравнении со спектрами исходного TiO_2 показывает, что положение максимумов полос поглощения образуемых пероксо-групп на TiO_2 и F/TiO_2 , отличаются, что может свидетельствовать об образовании различных форм пероксо-структур на этих катализаторах при фотоактивации кислорода. Кроме того, обнаружено, что интегральная интенсивность полос в диапазоне $800-1100\text{ см}^{-1}$ выше для F -модифицированных образцов по сравнению с TiO_2 , что говорит о более высокой концентрации образуемых поверхностных пероксидов на F/TiO_2 . Найдено, что для NH_4F/TiO_2 по сравнению

с $\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$ меняется соотношение различных форм пероксидных частиц, образующихся при УФ-облучении (полосы при 841 и 916-924 cm^{-1} на рисунке 13), которые могут отличаться по реакционной способности. Это может быть, в том числе, причиной неоднородной активности образцов F/TiO_2 , полученных разными способами, в окислении ЛОС (рисунок 12).

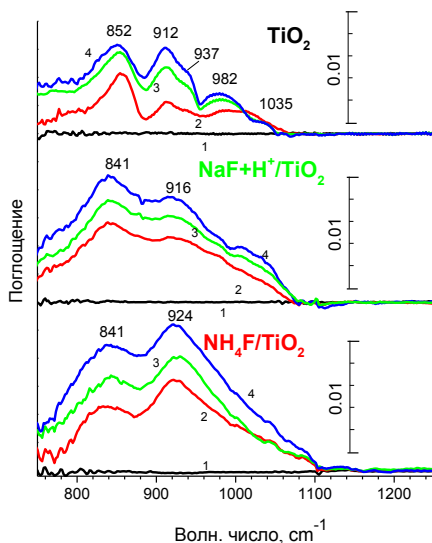


Рисунок 13 – Разностные ИК-спектры чистого и фтор-модифицированного TiO_2 , полученного разными способами **1** – до начала облучения; **2** – после 45 мин, **3** – после 90 мин, **4** – после 135 минут УФ-облучения на воздухе.

$\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$ - обработка TiO_2 подкисленным раствором фторида натрия (40 мМ); $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$ - пропитка TiO_2 по влагоемкости раствором NH_4F с последующим прокаливанием при 350 °С.

Представленные данные демонстрируют перспективность фтор-модифицированного TiO_2 для использования в фотокаталитической очистке воздуха. При этом допирование диоксида титана фтором способствует образованию большего количества пероксидных частиц на поверхности катализатора, что может рассматриваться как одна из причин их повышенной активности, а также подчеркивает роль пероксидных частиц в процессах фотокаталитического окисления на TiO_2 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что при увеличении покрытия адсорбированной водой от нулевого значения до одного монослоя начальная скорость фотокаталитического окисления CO на TiO_2 демонстрирует экстремальную зависимость с максимумом, который достигается при ~ 0.5 монослоя адсорбированной воды.

2. Рассмотрен вклад различных кислородсодержащих окислительных частиц в реакции фотокаталитического окисления CO на TiO₂ (H₂O, OH-группы TiO₂, решеточный кислород катализатора, фотосорбированный O₂ в отсутствии или присутствии адсорбированной воды, H₂O₂). Предложена схема фотокаталитического окисления CO на поверхности гидратированного TiO₂, ключевыми стадиями которой являются фотостимулированное образование поверхностных пероксидных частиц и их дальнейшее взаимодействие с CO.
3. С помощью разработанной методики регистрации ИК-спектров порошковых веществ в низкочастотной области впервые экспериментально показано образование поверхностных пероксидных частиц в системе «гидратированный TiO₂ – воздух» при УФ облучении. Показано, что образование поверхностных пероксо- и гидропероксо-частиц при УФ-облучении в присутствии адсорбированной воды и кислорода является специфической особенностью диоксида титана. Эти частицы не формируются на CeO₂, а в случае ZnO образуются лишь в небольших количествах.
4. На примере реакций окисления CO и этанола установлено, что поверхностные пероксидные частицы являются окислительными интермедиатами фотокаталитического окисления на TiO₂ в присутствии адсорбированной воды.
5. Получены модифицированные фтором образцы TiO₂, обладающие высокой фотокаталитической активностью в окислении типичных трудноудаляемых полупродуктов (ацетальдегида, уксусной и муравьиной кислот), образуемых при фотокаталитической очистке воздуха от разнообразных летучих органических соединений. Разработанная методика допирования TiO₂ фтором позволяет значительно улучшить свойства применяющегося коммерческого диоксида титана, и достаточно проста в реализации.
6. Проведен анализ изменений поверхностных центров TiO₂ при фторировании. Обнаружено, что допирование поверхности диоксида титана фтором приводит к частичной перестройке поверхности, затрагивающей дефектные центры Ti⁴⁺ и гидроксильный покров, а также к увеличению количества адсорбированной воды. Установлено, что допирование TiO₂ фтором способствует образованию бóльшего количества пероксидных частиц на поверхности катализатора при УФ-облучении по сравнению с чистым TiO₂.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н., Субботиной И.Р. за помощь и всестороннюю поддержку в ходе выполнения работы; ООО «Информационно-технологический институт» и к.х.н. Першину А.Н. за предоставление образцов коммерческих фотокатализаторов и обсуждение практической значимости полученных результатов; заслуженному деятелю науки РФ, д.ф.-м.н., проф. Жидомирову Г.М. за ценные научные консультации при выполнении работы.

Автор благодарит отдел структурных исследований ИОХ РАН и Ерохина К.С. за исследование образцов электронной микроскопией, лабораторию кинетики и катализа химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за проведение анализа образцов методами термогравиметрии и низкотемпературной адсорбции азота. Автор искренне признателен членам коллективов лабораторий №№33,20,35,14 и 13 ИОХ РАН за полезные замечания и поддержку в ходе выполнения работы.

Автор благодарит Европейскую Федерацию Каталитических Обществ за получение студенческого гранта для представления результатов работы на 13 Европейском Конгрессе по Катализу (EuroCat 2017).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00956_a) и поддержана на конкурсе У.М.Н.И.К. (финал РАН 11.10.17, договор № 0038493)

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Barsukov D.V. Increase of CO photocatalytic oxidation rate over anatase TiO₂ particles by adsorbed water at moderate coverages: The role of peroxide species / **D.V. Barsukov**, A.N. Pershin, I.R. Subbotina // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – Vol. 324. – P. 175-183.
2. Barsukov D.V. Beneficial effect of TiO₂ surface fluorination on the complete photooxidation of ethanol vapor / **D. V Barsukov**, A. V Saprykin, I.R. Subbotina, N.Y. Usachev // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27. – № 3. – P. 248-250.
3. Барсуков Д.В. ИК-спектроскопическое исследование состояния гидратированной поверхности оксидных фотокатализаторов / **Д.В. Барсуков**, И.Р. Субботина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 10. – P. 1847-1853.

4. Барсуков Д.В. Влияние гидратации поверхности на фотокаталитическую активность оксидных катализаторов в окислении СО / **Д.В. Барсуков**, И.Р. Субботина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 2. – Р. 243-251.
5. Пат. 2640811 РФ. Способ получения модифицированного фотокатализатора на основе диоксида титана / **Д.В. Барсуков**, А.В. Сапрыкин, А.Н. Першин, И.Р. Субботина. – Российская Федерация, 2018, опубл. 12.01.2018, Бюл. № 2 – 17 с.
6. Барсуков Д.В. Влияние адсорбированной воды на фотокаталитическое окисление СО / **Д.В. Барсуков**, И.Р. Субботина // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Сборник тезисов, Т. II. – Самара, 2014. – Р. 92.
7. Barsukov D. V. Increase of CO Photocatalytic Oxidation Rate on Titania under Moderate H₂O Coverages / **D. V. Barsukov**, I.R. Subbotina // XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources.” – Kazan: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2015. – P. 1915-1916.
8. Барсуков Д.В. Роль адсорбированной воды в механизме фотокаталитического окисления СО на TiO₂ / **Д.В. Барсуков**, И.Р. Субботина // X Всероссийская конференция “Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций” ChemInt2015, Тезисы докладов. – Московская область, 2015. – Р. 9.
9. Barsukov D. V. Enhancement of TiO₂ Photocatalytic Efficiency towards Ethanol Oxidation by Surface F-Doping / **D. V. Barsukov**, A. V. Saprykin, I.R. Subbotina // X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-X). – Svetlogorsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016. – P. 127.
10. Образование и роль пероксидных частиц в фотокатализе на диоксиде титана / **Д.В. Барсуков**, А.В. Сапрыкин, Г.М. Жидомиров, И.Р. Субботина // VII Молодежная конференция ИОХ РАН. Сборник тезисов докладов. – Москва, 2017. – Р. 15.
11. Subbotina I.R. UV-formed peroxide species – key intermediates in photocatalytic gas-solid oxidation on TiO₂ / I.R. Subbotina, **D.V. Barsukov** // XIII European Congress on Catalysis EUROPACAT 2017, Abstract book, №10. – Florence, Italy, 2017. – P. 277-278.
12. Barsukov D.V. Pure and F-doped TiO₂: correlation between catalytic efficiency and UV-induced peroxide species formation / **D.V. Barsukov**, A. V. Saprykin, I.R. Subbotina // XIII European Congress on Catalysis EUROPACAT 2017, Abstract book, №4. – Florence, Italy, 2017. – P. 252-253.