

**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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Субботина Ирина Рудольфовна

Москва - 2018

Оглавление

Введение	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Явление фотокатализа, основные принципы и процессы	9
1.1.1 Терминология и принцип действия	9
1.1.2 Основные термодинамические и кинетические факторы.....	10
1.1.2.1 Интенсивность и спектральный состав света	10
1.1.2.2 Возбуждаемые реакции и энергия зон полупроводника	11
1.1.2.3 Временные шкалы процессов в фотокатализе.	13
1.1.3 Изгиб зон в полупроводнике и влияние на фотокатализ	14
1.1.3.1 Изгиб зон вследствие свойств поверхности и адсорбции	17
1.1.3.2 Дзета-потенциал и роль гидроксильного покрова.....	21
1.2 Механизмы фотокаталитических реакций	22
1.2.1 Образование активных окислительных частиц	23
1.2.1.1 Радикальные частицы при фотовозбуждении катализатора	23
1.2.1.2 Непарамагнитные кислородные частицы	26
1.2.1.3 Пероксидные частицы.....	27
1.2.2 Фотокаталитическое окисление CO	34
1.2.3 Фотокаталитическое окисление ЛОС.....	38
1.3 Допированные фотокатализаторы.....	40
1.3.1 Допирование металлическими частицами и ионами металлов	41
1.3.2 Допирование неметаллами.....	42
1.3.2.1 F-допированный TiO ₂	42
1.4 Заключение к обзору литературы	47
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	49
2.1 Используемые катализаторы	49
2.1.1 Коммерческие катализаторы и реактивы	49
2.1.2 Получение катализаторов.....	49
2.2 Проведение фотокаталитического окисления CO	51
2.2.1 Вакуумная установка	51
2.2.2 Реактор-ампула.....	51
2.2.3 Высоковакуумный пост с масс-спектрометром	52
2.2.4 Варьирование количества адсорбированной воды.	53

2.2.5	Процедура проведения реакции фотоокисления CO.....	53
2.2.6	Эксперименты с адсорбированной H ₂ O ₂ и фотосорбированным O ₂	54
2.3	Проведение фотокаталитического окисления летучих органических соединений	55
2.4	Методы физико-химического анализа	55
2.4.1	ИК-спектроскопические исследования	55
2.4.1.1	Методика измерений ИК-спектров диффузного отражения.....	55
2.4.1.2	Определение количества адсорбированной воды	56
2.4.1.3	Регистрация ИК-спектров катализаторов на просвет	57
2.4.1.4	Анализ газовой фазы с помощью ИК-спектроскопии.....	59
2.4.2	Электронная микроскопия.....	60
2.4.3	Термогравиметрический анализ.....	60
2.4.4	Низкотемпературная адсорбция азота.....	60
ГЛАВА 3	ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ CO	61
3.1	Фотокаталитическое окисление CO на чистом диоксиде титана.....	61
3.1.1	Влияние температуры вакуумирования на степень покрытия адсорбированной водой	61
3.1.2	Влияние адсорбированной воды на скорость фотоокисления CO на TiO ₂	62
3.1.3	Активность TiO ₂ , дегидроксилированного при высокой температуре	64
3.1.4	Кинетические особенности фотоокисления CO на TiO ₂ при различных покрытиях водой. .	65
3.1.5	Обсуждение механизма реакции	67
3.2	Фотокаталитическое окисление CO на других фотокатализаторах	72
3.2.1	Характеризация ZnO, CeO ₂ и TiO ₂ ИК-спектроскопией	73
3.2.1.1	Наблюдение за образованием дефектов по данным ИК-спектроскопии.....	75
3.2.1.2	Количество адсорбированной воды на ZnO, CeO ₂ и TiO ₂	77
3.2.1.3	Термостабильность поверхностных OH-групп ZnO, CeO ₂ и TiO ₂	78
3.2.2	Характеризация Zn ²⁺ /TiO ₂ ИК-спектроскопией.....	82
3.2.2.1	Количество адсорбированной воды на Zn ²⁺ /TiO ₂	82
3.2.2.2	ИК-спектры TiO ₂ и Zn ²⁺ /TiO ₂ в области OH-групп.....	83
3.2.3	Фотоокисление CO на ZnO и CeO ₂	84
3.2.4	Фотоокисление CO на Zn ²⁺ /TiO ₂	88
3.3	Заключение к главе 3	90
ГЛАВА 4	ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОАКТИВАЦИИ КИСЛОРОДА	91
4.1	Образование продуктов фотоактивации кислорода при УФ-облучении TiO ₂ ZnO и CeO ₂ на воздухе	91
4.2	Фоторазложение H ₂ O ₂ на поверхности TiO ₂	95
4.3	Влияние влажности воздуха на образование продуктов фотоактивации кислорода на TiO ₂	98

4.3.1	ИК-спектры TiO_2 в темноте при различной влажности воздуха	98
4.3.2	ИК-спектры TiO_2 при УФ-облучении на воздухе при различной влажности	100
4.4	ИК-спектры TiO_2 при УФ-облучении в бескислородной атмосфере	101
4.5	Наблюдение за полосами пероксидов в ходе фотокаталитического окисления СО и паров этанола на TiO_2	102
4.6	Заключение к главе 4	104
ГЛАВА 5	ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	106
5.1	Фотоокисление паров этанола на чистом TiO_2	106
5.2	Фотоокисление паров этанола на F/TiO_2	109
5.3	Окисление других ЛОС на F/TiO_2	114
5.4	Характеризация образцов F/TiO_2	115
5.4.1	ИК-спектры гидратированных образцов F/TiO_2	116
5.4.2	ИК-спектры дегидратированных образцов F/TiO_2	117
5.4.3	Электронная микроскопия образцов F/TiO_2	121
5.5	Влияние способа приготовления F/TiO_2	122
5.5.1	Эффективность в фотокаталитическом окислении паров этанола	123
5.5.2	Особенности структуры поверхности F/TiO_2	124
5.5.3	Образование пероксо-частиц	126
5.6	Заключение к главе 5	128
	Основные результаты и выводы:	129
	Список использованных сокращений	130
	Список литературы:	131

Введение

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 CO 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 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, происходящих на поверхности фотокатализатора при контакте с атмосферным воздухом в процессе УФ облучения даст фундаментальные знания, необходимые для создания более эффективных каталитических систем и позволит 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 CO, а также с проблемой образования нежелательных или даже вредных промежуточных продуктов окисления органических соединений – ацетальдегида, летучих карбоновых кислот, формальдегида при окислении сложных органических загрязнителей. Модифицирование TiO₂ – наиболее используемого фотокатализатора, является перспективным способом решения этих проблем. Определение роли модификаторов в процессах адсорбции и передачи фотовозбуждения, центров их локализации способствует созданию ещё более эффективных фотокаталитических систем. Решение указанных вопросов является очень 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 воды и кислорода. Более глубокое понимание процессов, происходящих на поверхности полупроводника при УФ-облучении даст 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, образуемым при УФ-облучении TiO_2 на воздухе.
- Изучение физико-химических и каталитических свойств модифицированных фотокатализаторов, 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 запрещенной зоны. Показано, что при уменьшении количества адсорбированной воды от монослоя и ниже зависимость скорости фотокаталитического окисления CO 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 CO при УФ-облучении на TiO_2 (H_2O , OH -группы TiO_2 , решеточный кислород катализатора, фотосорбированный O_2 в отсутствие/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 диоксида титана. Эти частицы не формируются на CeO_2 , а в случае ZnO образуются лишь в небольших количествах. Установлена положительная 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 ($20\text{ }^\circ\text{C}$), чем на чистом TiO_2 ($60\text{ }^\circ\text{C}$). Соответственно, на образце $1\%\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ максимальная скорость фотокаталитического окисления СО также достигается при более низкой ($20\text{ }^\circ\text{C}$) температуре вакуумирования.
 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 диоксида титана в окислении органических субстратов различной природы в условиях влажного воздуха. Продемонстрирована высокая эффективность фтор-модифицированного TiO_2 (F/TiO_2) по отношению к чистому TiO_2 в фотокаталитическом окислении паров этанола, его полупродуктов (ацетальдегид, муравьиная кислота) 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 TiO_2 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 ($350\text{ }^\circ\text{C}$) 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 диоксида титана.

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, применяющемся 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 докладывались и обсуждались 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 Catalytic 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

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.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Целью данного обзора литературы является обобщение накопленных к сегодняшнему дню знаний, касающихся фотокаталитического окисления с применением полупроводниковых фотокатализаторов. Ввиду сложности, актуальности и многообразия такой темы как фотокатализ, а также обилия опубликованной литературы по данной теме, предлагаемый обзор не может претендовать на исчерпывающую полноту охвата этой научной области. Однако автор приложил все усилия для того, чтобы по возможности объективно отразить положение области, существующие проблемы и дальнейшие направления исследований. Кратко освещены основные термодинамические и кинетические закономерности, самые примечательные из которых оговорены особо. Акцент в обзоре сделан на рассмотрение механизмов образования активных окислительных частиц, а также на приложение фотокатализа к проблеме очистки воздуха. В силу популярности TiO_2 как в практическом применении, так и в фундаментальных исследованиях этот фотокатализатор рассмотрен значительно подробнее.

1.1 Явление фотокатализа, основные принципы и процессы

1.1.1 Терминология и принцип действия

Фотокатализ, по общему определению принятому ИЮПАК [1], есть изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии фотокатализаторов – веществ способных при поглощении света вызывать химическое превращение участников реакций, вступая с последними в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий.

Очевидно, что фотокатализ является одним из видов фотостимулированных превращений. Его отличительной чертой является то, что при протекании реакции в системе присутствуют вещества, которые, хотя и поглощают электромагнитное возбуждение, но по завершении цикла взаимодействий не изменяют свой химический состав. В системе катализатор – реагент – электромагнитное излучение такой тип поведения не единственен, возможны и другие, достаточно любопытные виды взаимодействия [2], пусть и встречающиеся существенно реже. Понятие фотокатализа тесно связано с понятием фотосенсибилизации, и в некоторых случаях эти термины могут заменять друг друга, особенно при расширительном толковании [1,3]. Исторически сложилось, что широкое распространение термина «фотокатализ» берет свое начало с важнейшей публикации Фуджишимы и Хондо, посвященной фоторазложению воды на TiO_2 [3]. В связи с последовавшим исследовательским интересом в этом направлении под фотокатализом стали обычно понимать процессы, протекающие при облучении твердых полупроводников. Тем не менее, возможны также гомогенные и

гетерогенные фотокаталитические реакции без участия массивных полупроводников. Примером может служить целое направление по разработке синтетически ценных реакций, протекающих при облучении молекулярных комплексов рутения с 2-фенилпиридином (и множественных аналогов), которое получило название фото-редокс катализа [4].

Принцип действия фотокатализа основан на возбуждении фотокатализатора светом подходящей энергии и передаче энергии возбуждения реагирующим веществам. В зависимости от того, что представляет собой фотокатализатор, может меняться и тип передачи энергии возбуждения. Если рассматривать фотокатализ на полупроводниках, то возбуждение светом с энергией выше ширины запрещенной зоны приводит к образованию электрон-дырочной пары. Затем «горячие» электроны и дырки захватываются ловушками разной глубины и будучи активным восстановителем и окислителем, соответственно, захваченные электроны и дырки вступают в редокс-реакции с адсорбированными молекулами. Если в качестве фотокатализатора выступает молекула, комплекс или олигоатомная привитая структура на поверхности твердого тела, то облучение светом с достаточной энергией приводит к переносу электронов с ВЗМО и более глубоких занятых орбиталей на НСМО и другие незанятые орбитали. После этого возбужденный фотокатализатор участвует с молекулами-реагентами в окислительно-восстановительных реакциях.

1.1.2 Основные термодинамические и кинетические факторы

1.1.2.1 Интенсивность и спектральный состав света

Как уже отмечалось для возбуждения фотокаталитических реакций на поверхности полупроводника требуется облучение светом с энергией не ниже ширины запрещенной зоны. Облучение фотокаталитического полупроводника светом с энергией ниже этого предела обычно не вызывает химических реакций [5]. Тем не менее из-за наличия примесных центров или непрямых фотопереходов это правило может нарушаться. Например, присутствие донорных уровней в запрещенной зоне полупроводника может приводить к появлению электронов в зоне проводимости при облучении светом с энергией ниже E_g и вызвать фотосорбцию O_2 , инициируя ряд реакций с участием фотосорбированных частиц кислорода. Такой подход успешно используется в препаративном парциальном окислении ряда органических молекул (спиртов, аминов, алканов), протекающем при облучении TiO_2 светодиодами видимого света [6; 7]. Тем не менее, такие процессы в силу ограниченной концентрации примесных уровней и низкого сечения поглощения непрямых переходов будут носить минорный характер по отношению к реакциям, возбуждаемым собственным поглощением [5].

Многочисленные измерения показывают, что интенсивность света на скорость фотокаталитической реакции описывается в общем случае степенным уравнением [5]:

$$W \propto I^x,$$

где W – скорость фотокаталитической реакции, I – интенсивность облучения, x – показатель степени. При этом x принимает значение равное 1 при низкой интенсивности облучения (до ~ 20 мВт/см²) и 0.5 при высокой интенсивности, проходя промежуточные значения в переходных условиях. Отклонение от линейности при высокой интенсивности облучения может быть связано с повышением роли межзонной рекомбинации [5]. При очень низкой интенсивности облучения x может быть больше 1 вследствие протекания цепных и повышения роли темновых реакций.

1.1.2.2 Возбуждаемые реакции и энергия зон полупроводника

Помимо энергии света ключевое значение для протекания фотокаталитических реакций играет энергетическая структура катализатора, в первую очередь положение валентной зоны и зоны проводимости относительно потенциала стандартного водородного электрода, если речь идет о полупроводниках и ВЗМО и НСМО, если подразумеваются фотокатализаторы с изолированными фотоактивными центрами. Если положение зоны проводимости полупроводника (т.е. энергия фотовозбужденного электрона) выше, чем некий потенциал, например H^+/H_2 , (с учетом активностей), то на этом полупроводнике термодинамически возможна полуреакция фотовосстановления H^+ в молекулярный водород, в противоположном случае – нет. Для реакций окисления, правило соответствующим образом меняется: если положение валентной зоны (т.е. энергия фотовозбужденной электронной вакансии – дырки) ниже некоторого потенциала, например $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, то полуреакция фотоокисления H_2O в O_2 термодинамически возможна.

Систематизация полупроводниковых фотокатализаторов с точки зрения термодинамической возможности проведения ими тех или иных процессов предпринималась ещё на заре становления области [8; 9]. В этих работах потенциал плоской зоны (V_{fb}) и ширина запрещенной зоны (E_g) определялись с помощью анализа зависимостей фототок-приложенный потенциал или диаграммы Шоттки-Мотта (емкость-приложенный потенциал). Сопоставление энергии зон полупроводника с окислительно-восстановительными потенциалами различных пар позволяет определить принципиальную возможность протекания того или иного редокс-процесса на данном фотокатализаторе. Диаграмма состояний зон некоторых полупроводников относительно потенциала стандартного водородного электрода в сопоставлении с некоторыми стандартными ОВП приведена на рисунке 1.

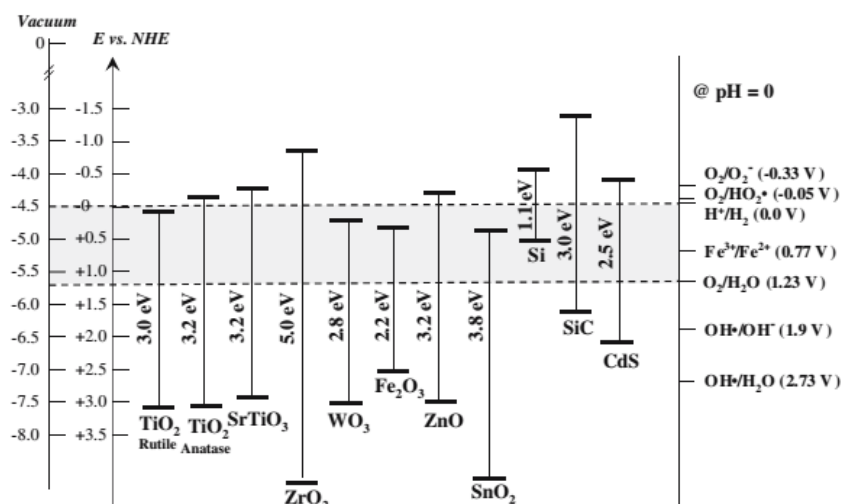


Рисунок 1 – Диаграмма положения зон некоторых полупроводников относительно потенциалов нормального водородного электрода и свободного электрона при pH = 0 [10].

Несмотря на бурное развитие фотокатализа и появление огромного множества новых катализаторов, в том числе композиционных, допированных и т.д. вопрос экспериментального определения положения зон фотокатализаторов, в особенности порошкообразных, долгое время не поднимался [11–13]. В 2011 году Беранеком были обобщены подходы для решения этой задачи, и также продемонстрирован ряд результатов касающихся этой проблемы [14]. В частности было показано, что положение зоны проводимости нанокристаллического образца TiO_2 Hombikat UV-100 отличается всего лишь на величину погрешности ± 0.02 В от положения зоны проводимости монокристалла анатаза [15] и составляет -0.58 В при pH 7 относительно потенциала НВЭ [14; 16].

Сравнение потенциалов [17] H^+/H_2 ($E^0 = 0,0$ В), $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = +2.73$ В), $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCOOH}$ ($E^0 = -0.156$ В), N_2/NH_3 ($+0.057$ В) с положением зон полупроводников на рисунке 1 показывает, что при выборе подходящего материала термодинамика разрешает фотокаталитическое протекание таких полезных реакций, как фиксация азота, восстановление CO_2 и фоторазложение H_2O на O_2 и H_2 уже при комнатной температуре и атмосферном давлении. С учетом энергетического положения валентной зоны, зоны проводимости и их разнице (E_g) TiO_2 рассматривался как перспективный материал для этих процессов. Свежие обзоры по таким темам как фоторазложение воды [18], фотовосстановление CO_2 [19] и фотофиксация азота [20], демонстрируют значительные успехи в понимании протекающих процессов и дизайне новых катализаторов. Однако, также делается вывод, что несмотря на значительные усилия, получить практически значимые достижения в использовании энергии Солнца для наработки энергетически ценных продуктов не удалось. Более успешным оказалось использование полупроводников и солнечного света для генерации электричества посредством ячеек Гретцеля [21]. Другие практически реализуемые применения фотокатализа [10; 22–30] –

фотокаталитическая очистка воздуха, воды, создание самоочищающихся поверхностей хоть и не накапливают энергию Солнца в виде электрического тока или энергоемких соединений, но активно используются в жизни человека. Выгодной особенностью фотокатализа, делающего его востребованным в этих областях, но одновременно и ограничивающим сферу его применения, является способность *быстро* проводить полное окисление *небольших* количеств органических и неорганических загрязнителей при температуре среды.

1.1.2.3 Временные шкалы процессов в фотокатализе.

Характеристичные времена разнообразных процессов, протекающих при облучении полупроводника светом, были получены в основном с помощью время-разрешенной абсорбционной спектроскопии. В этом методе образцы возбуждаются кратковременным лазерным импульсом и затем возникшие интермедиаты анализируются время-разрешенной спектроскопией в УФ-, видимом, или ближнем ИК-диапазоне. Современные достижения в области время-разрешенной спектроскопии в приложении к фотокатализу собраны и проанализованы в недавнем обзоре [27]. Наглядно характеристические времена различных процессов, протекающих при фотокатализе на TiO_2 представлены на рис. 2. Важно, что процессы захвата дырок и электронов глубокими (*deep*) и неглубокими (*shallow*) ловушками, происходят значительно быстрее, чем процессы межфазного переноса заряда (собственно говоря, фотокаталитических реакций). При этом времена объемной и поверхностной рекомбинации сопоставимы с временами фотокаталитических реакций. Это дает основание обращаться с возбужденными состояниями полупроводника скорее как с химическими частицами, а не с делокализованными электронными структурами. Разумеется строение объема полупроводника, его поверхности и адсорбированного слоя могут сильно влиять на скорость протекающих процессов, поэтому представленные данные носят исключительно ориентировочный характер.

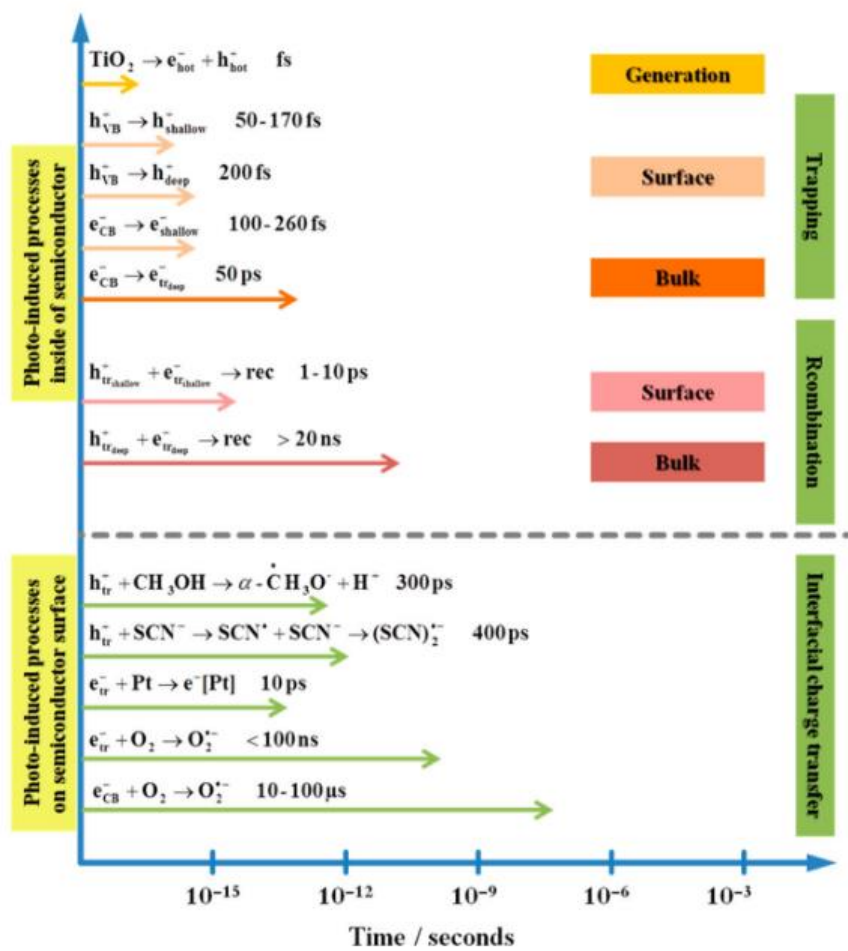


Рисунок 2 – Фотостимулированные процессы в диоксиде титана и их характерные времена [27].

Однако, характерные времена фотокаталитических процессов не исчерпываются только лишь сверхмалыми временными диапазонами. Эксперименты с контролируемым периодическим облучением показывают, что время жизни некоторых структур, участвующих в фотокаталитических процессах на TiO₂ может достигать десятков секунд или больше [31; 32].

1.1.3 Изгиб зон в полупроводнике и влияние на фотокатализ

Изгиб зон – термин хорошо известный в области физики полупроводников. Данный термин был предложен для описания изменений в концентрации носителей заряда в полупроводнике при контакте с металлом. Однако, несмотря на активное использование полупроводников в фотокатализе рассмотрение такого явления как изгиб зон в приложении к фотокатализу встречалось крайне редко. Так, по данным системы Web of Science, с 1975 по 2018 году из 96000 статей содержащих фрагмент “photocataly*” в качестве темы только 150 содержали также сочетание «изгиб зон» (“band bending”), причем 2/3 этих статей были опубликованы начиная с 2015 года. Практически такие же результаты получаются при использовании «барьер Шоттки» (“Schottky barrier”) вместо сочетания «изгиб зон». Изгиб зон описывает изменения в энергетической структуре полупроводника при приближении к границе

раздела фаз или под действием внешнего электрического поля. Очевидно контакт с металлами, другими полупроводниками, адсорбированными молекулами будет вызывать изгиб зон разной амплитуды и направленности, что неизбежно будет оказывать влияние на протекание фотокаталитических реакций.

Говоря упрощенно, на границе полупроводника происходит перетекание электронной плотности из полупроводника или внутрь него из за различий в энергетической структуре полупроводника и контактирующего с ним материала. В результате возникает область объемного заряда (называемого слоем обеднения или слоем обогащения), которая и вызывает изменение потенциалов валентной зоны и зоны проводимости, которое на диаграмме $\varphi - r$ будет выглядеть в виде изгиба. Если электроны покидают полупроводник, то происходит изгиб зон вверх, если же привносятся – то происходит изгиб зон вниз [33].

Глубина изгиба зон или, точнее говоря, глубина области пространственного заряда, вызванного изгибом зон в полупроводнике оценивается приблизительно в 10 нм при концентрации свободных носителей заряда 10^{17} см^{-3} [34]. Физические свойства, такие как энергетическая структура полос, плотность свободных носителей заряда, локальная проводимость в области пространственного заряда изменены по отношению к областям в глубине полупроводника, соответственно, меняются и химические свойства. Поскольку размер частиц наиболее распространенных фотокатализатора имеет такой же порядок (~5-50 нм), то очевидно, что размер частиц может оказывать существенное влияние на свойства фотокатализаторов вследствие изменения изгиба зон. При малых размерах изгиб зон будет меньше, но и положение зон частицы может отличаться от положения зон массивного полупроводника вследствие большого вклада поверхностных состояний (см. рис. 3)

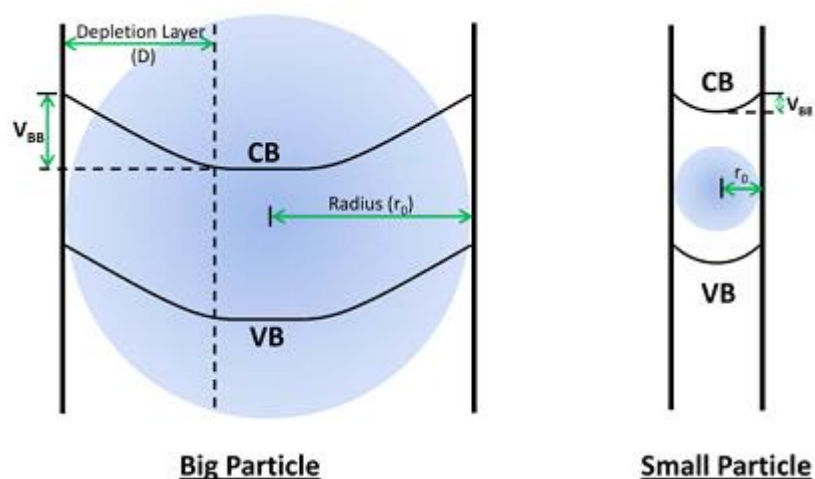


Рисунок 3 –Влияние размера частицы на величину изгиба зон [35].

Теоретически влияние размера частиц на изгиб зон было рассмотрено Альбери и Бартлеттом [36]. Согласно их работе для малых частиц n -полупроводника ($r_0 < \sqrt{3D}$, где D – длина слоя обеднения) величина изгиба зон определяется формулой:

$$V_{\text{ВВ}}(r_0) = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 = \frac{er_0^2 N_d}{6\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1)$$

где $V_{\text{ВВ}}(r_0)$ – величина изгиба зон (В), r_0 – радиус частицы, N_d – концентрация допанта, ϵ_r – относительная диэлектрическая константа, $L_D = (\epsilon_r \epsilon_0 kT / e^2 N_d)^{1/2}$ – длина Дебая. В случае если размер частицы равен L_D , то для TiO_2 (при $L_D \sim 3,8-12$ нм, с $\epsilon_r \approx 100$, $N_d \approx 10^{18}-10^{19}$ см⁻³) приводится оценка величины изгиба зон всего в 0.004 В [33].

Проявление этого эффекта наблюдалось Оно с соавторами [37; 38]. Авторы обнаружили, что фотоокисление воды происходит на массивных частицах рутила и не происходит на наноразмерном образце, что было приписано именно различию в величине изгиба зон.

Логично предположить, что приложение внешнего электрического поля может вызвать изгиб зон в полупроводнике вблизи границы раздела фаз и снизить скорость рекомбинации носителей заряда в этой области. Соответственно, возможно увеличение фотокаталитической эффективности. Эксперимент, подтверждающий это был проведен Йи с соавторами [39]. TiO_2 нанесли на поверхность плоского анода в виде тонкой пленки с толщиной 11 мкм. Затем этот электрод вместе с копланарным катодом в виде сетки, находящемся на расстоянии 5 мм поместили в раствор метиленового синего в деионизованной воде и подключили к источнику постоянного тока. Измерялась эффективность фотокаталитического окисления красителя в зависимости от приложенного напряжения. Оказалось, что при подаче напряжения на электроды в диапазоне 5-15 В происходит повышение эффективности фотокаталитического разложения красителя в 2.5 раза, при этом при дальнейшем повышении напряжения до 30 В эффективность разложения практически не изменяется. Считается, что окисление метиленового синего происходит преимущественно дырками. Электрическое поле, направленное в сторону раствора вызывает изгиб зон вверх на границе TiO_2 -раствор, что выталкивает дырки в направлении раствора, соответственно концентрация активного окислителя в реакционном пространстве повышается, что и увеличивает скорость процесса.

К сожалению, в статье не приводятся данные по эффективности фотоокисления в отсутствии света, так как, строго говоря, нельзя исключать и чисто электрохимическое окисление, так же не приводятся результаты с инвертированным электрическим полем. Тем не менее, наличие сильной зависимости от толщины покрытия является косвенным

доказательством того, что приложенное напряжение действительно повышает скорость фотокаталитического окисления красителя.

В таком случае разработка фотоэлектродокаталитических установок может оказаться перспективным направлением. Возможность такого феномена подтверждается и более ранними исследованиями, например, влияние внешнего поля на скорость химических реакций на границе раздела фаз полупроводник-газ (темновых) рассмотрено в обзоре Михеевой [40]. Теоретически изучалось влияние нанесенных ионов, точечных зарядов и однородного электрического поля на энергию адсорбции различных молекул и атомов [41]. Авторы пришли к заключению что при напряженностях порядка 10^7 В/м, которое вполне может наблюдаться в двойном электрическом слое, внешнее поле влияет на энергию адсорбции не меньше, чем нанесенные ионы и точечные заряды ($\Delta E \sim \pm 0.5$ эВ). Из недавних работ можно упомянуть исследование в котором авторы наблюдали сдвиг ИК-полосы адсорбированного СО до 10 см^{-1} на Pt/TiO₂, изменяя при этом только внешнее напряжение с амплитудой 4 В [42]. Любопытно, что в некотором смысле обратное влияние тоже имеет место. В системе металл-полупроводник адсорбция кислорода на полупроводнике может приводить к тому что оксид металла растет на внешней стороне полупроводника, а окисленная форма полупроводника (в примере – оксид кремния) растет на границе полупроводник-металл [43]. Такое явление объясняют диффузией положительно заряженных ионов металла и отрицательно заряженных ионов кислорода под действием сильного электрического поля, вызванного изгибом зон полупроводника вследствие адсорбции кислорода [33].

1.1.3.1 Изгиб зон вследствие свойств поверхности и адсорбции

Поверхностные свойства могут оказывать очень сильное влияние на изгиб зон в полупроводниках. Основной причиной этого является высокая плотность примесных поверхностных состояний в запрещенной зоне до 10^{15} см^{-2} , по сравнению с плотностью состояний в объеме полупроводника, перпендикулярном к единице площади поверхности ($\sim 10^8$ - 10^{12} см^{-2}). В ионных полупроводниках плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне существенно меньше чем в ковалентных, вследствие чего изгиб зон под действием барьера Шоттки для ионных полупроводников (ZnO, TiO₂ и пр.) более зависим от разницы работ выхода, чем для ковалентных полупроводников (Si, Ge, GaAs и пр.) [33].

Влияние свойств поверхности на изгиб зон может реализовываться различными способами [33], например такими как:

- реконструкция поверхности
- кристаллографическая ориентация поверхности
- адсорбция молекул

Несмотря на то, что существенный изгиб зон, влияющий на диффузию электронов и дырок может проявляться при реконструкции поверхности вследствие отжига или формирования сегнетоэлектрических доменов [33], больше внимания целесообразно уделить факторам со значительной химической составляющей.

Роль кристаллографической ориентации поверхности на изгиб зон была рассмотрена при проведении фотокаталитического окисления метил-оранжа на монокристаллическом ZnO. Было показано, что грань ZnO, обладающая в крайнем положении положительными ионами цинка (ZnO(0001)-Zn) была более фотокаталитически активна, чем противоположная ей грань (ZnO(0001)-O), обладающая в крайнем положении отрицательными ионами кислорода [44]. Авторы, предполагают, что в воде Zn-обогащенная грань имеет на поверхности отрицательный заряд вследствие образования ОН-групп, что вызывает изгиб зон вверх и облегчает транспорт дырок, увеличивая скорость реакции, тогда как на O-обогащенной грани аккумулируется положительный заряд вследствие частичного протонирования поверхностного кислорода, что приводит к изгибу зон вниз, затруднению транспорта дырок и снижению скорости реакции.

Значительный объем данных по синтезу и свойствам кристаллического TiO₂ с определенным граневым составом собран в специальном обзоре [45]. Исходя из данных обзора, а также другой литературы [46] можно сделать вывод, что различные поверхности TiO₂ способствуют окислению различных субстратов. Справедливым в таком случае выглядит утверждение, что присутствие нескольких типов граней в нанокристалле обеспечивает общую высокую производительность в минерализации вредных загрязнителей, если рассматриваются процессы фотокаталитической очистки воды и воздуха.

Вероятно, именно такая синергия, а также разница в потенциалах зон рутила и анатаза обеспечивает высокую производительность коммерческого образца P25, содержащего смесь рутила и анатаза с процентным содержанием 20%-80%. Создание катализаторов с заданным граневым дизайном могло бы стать сильным инструментом увеличения фотокаталитической активности в различных процессах. Однако сложность получения таких кристаллов [45], особенно в наноразмерном состоянии ограничивает применение указанного способа для практического приложения на сегодняшний момент, но не исключает такого в будущем.

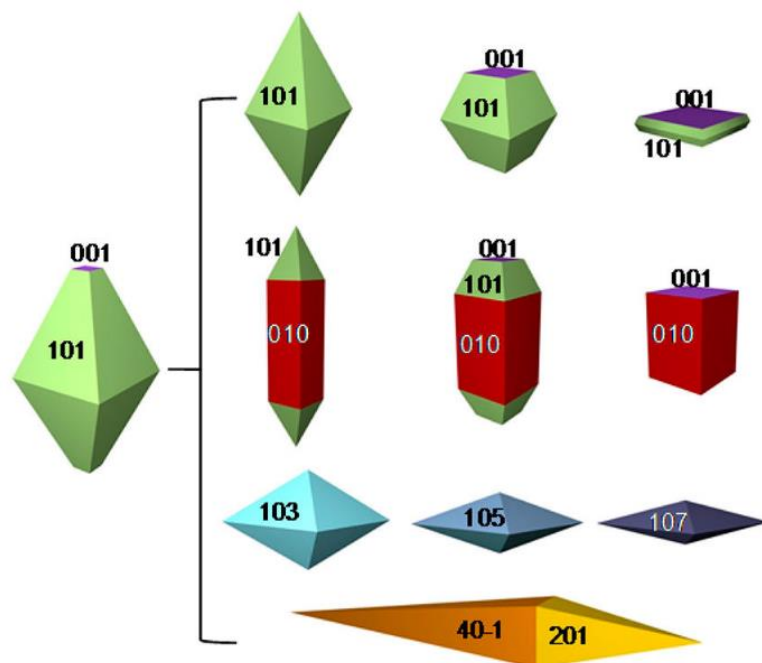


Рисунок 4 – Равновесная форма кристалла анатаза на основании расчета Вульфа и ряд производных форм. Большинство представленных форм были получены [45].

Яркий пример влияния адсорбции на изгиб зон и был продемонстрирован при исследовании фотодесорбции преадсорбированного O_2 с поверхности TiO_2 в присутствии различных соадсорбентов. Покрытие поверхности Cl_2 увеличивало скорость фотодесорбции O_2 в 25 раз. Тогда как адсорбированный метанол замедляет фотодесорбцию O_2 и полностью прекращает этот процесс при высоком покрытии CH_3OH [47]. Изгиб зон вследствие адсорбции влияет и на скорость фотоокисления CO , как было показано в другой работе этого же коллектива. Адсорбция молекул хлора на поверхности $\gamma-TiO_2(110)$ помимо увеличения скорости фотодесорбции O_2 приводила к замедлению скорости окисления CO [48]. Данные результаты были объяснены тем, что адсорбция акцепторных молекул (Cl_2) вызывает изгиб зон вверх, повышая квазистационарную концентрацию дырок на поверхности, что увеличивает скорость процессов, управляемых дырками (в данном случае – фотодесорбция O_2). Концентрация электронов при этом в приповерхностном слое снижается, соответственно процессы, регулируемые электронами (в рассматриваемом случае – фотоокисление CO) затормаживаются. Адсорбция донорных молекул будет приводить к обратному эффекту. Схематично влияние различных адсорбентов на изгиб зон и протекающие реакции представлено на рисунке 5.

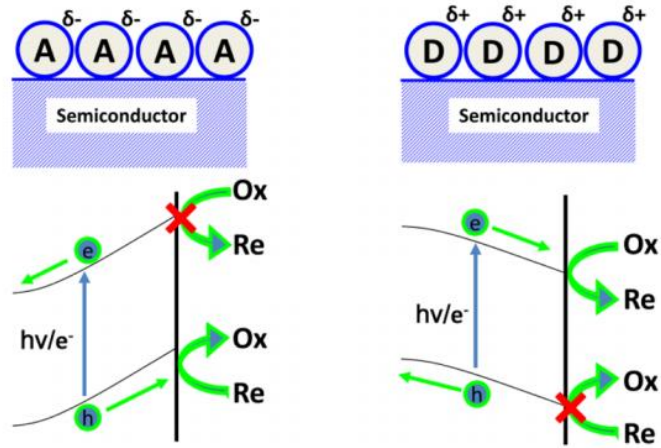


Рисунок 5 – Схема показывающая влияние адсорбции молекул различной природы на изгиб зон в полупроводнике и протекающие фотопроцессы [48].

Важное исследование – влияние фотосорбция O_2 на изгиб зон в прошлом году было проведено коллективом Ейтса с помощью измерения фотолуминесценции образца TiO_2 P25 Evonik (ранее Degussa) [49]. Согласно выводам работы темновая и фотоадсорбция O_2 может двояко влиять на изгиб зон. Так, залечивание дефектов кислородом снижает величину существующего изгиба зон вверх, тогда как дополнительная фотосорбция O_2 в виде супероксид анион-радикала $O_2^{\cdot-}$ повышает его. Это исследование было проведено на тщательно откочанных образцах, поэтому выводы из данной работы только с большой осторожностью могут быть расширены и на катализаторы, содержащие адсорбированную воду.

Особенно ярко влияние гидратации на электронные свойства полупроводниковых фотокатализаторов, особенно наноразмерных, были продемонстрированы в работе Уоррена с соавт. с помощью спектроскопии поверхностного фотонапряжения (surface photovoltage spectroscopy – SPV) [50]. Было обнаружено, что появление воды в окружении дегидратированных частиц $\alpha-TiO_2$ с размером менее 30 нм приводит к изменению кажущегося типа полупроводниковой проводимости с n-типа на p-тип, тогда как для частиц $\alpha-TiO_2$ с размером 400 нм и частиц $\gamma-TiO_2$ размером 30-50 нм гидратация не меняет типа кажущейся проводимости. Иными словами, согласно результатом этой работы, облучение наноразмерного анатаза в сухом азоте приводит к преимущественному накоплению на поверхности дырок, тогда как облучение этих же частиц в присутствии воды приводит к накоплению на поверхности электронов. Облучение частиц анатаза большего размера, а также наноразмерных частиц рутила, приводит к накоплению на поверхности дырок независимо от того, в сухом или увлажненном азоте проводится облучение.

Явление изгиба зон, несмотря на ряд ярких результатов и простого, но обоснованного объяснения остается весьма малоизученным. Имеющиеся результаты по влиянию адсорбции

тех или иных молекул, в первую очередь воды, кислорода и субстратов на протекание фото процессов носят во многом эмпирический характер. Автор полагает, что построение в будущем более строгой теории о влиянии изгиба зон на фотокатализ позволит как объяснить уже описанные феномены, так и способствовать разработке более эффективных фотокатализаторов.

1.1.3.2 Дзета-потенциал и роль гидроксильного покрова

Среди прочего мало внимания уделяется такому параметру как поверхностное зарядовое состояние фотокатализатора в водной оболочке. Исходя из изложенного выше данный параметр будет оказывать влияние на изгиб зон и, следовательно, на термодинамику и кинетику фото процессов. В ряде высокоцитируемых обзоров [23; 25; 27; 51] и книгах [28] по фотокатализу, не говоря уже об обычных статьях такой параметр фактически не обсуждается или обсуждается очень ограниченно. В случае твердых частиц, находящихся в суспендированном виде в водных растворах, поверхностное зарядовое состояние характеризуется дзета-потенциалом – ζ . Преимущественная адсорбция ионов одного знака (потенциал-определяющих ионов) на твердой частице и/или диссоциация поверхностных групп приводит к формированию заряженного слоя на поверхности, образованию двойного электрического слоя. В случае оксидов потенциал-определяющими ионами обычно выступают H^+ и OH^- .

В присутствии воды поверхностные OH -группы и решеточный O^{2-} вступают в кислотно-основное взаимодействие с окружающими молекулами воды, что приводит к образованию различных зарядовых состояний поверхности (рис. 6). Значение pH влияет на количество и состав заряженных форм, знак и величину общего поверхностного заряда частицы.

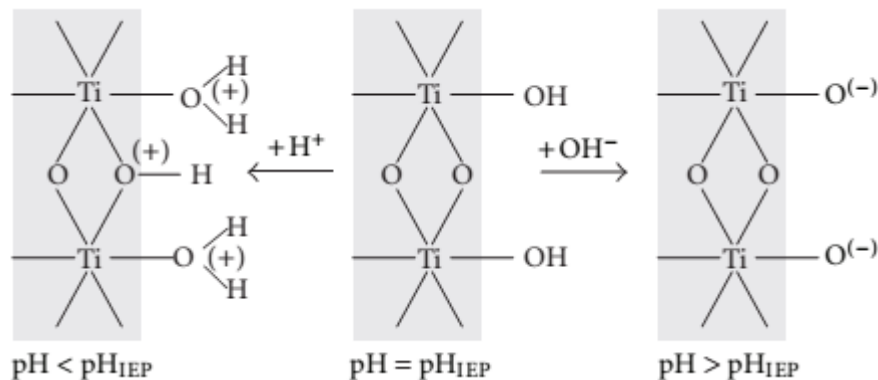


Рисунок 6 – Упрощенная схема кислотно-основных реакций гидроксильированного TiO_2 , приводящая к накоплению поверхностного заряда [14].

Значение pH при котором общий заряд частицы равен нулю (а также электрофоретическая подвижность) называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ, $pH_{ИЭТ}$) и зачастую совпадает с точкой нулевого заряда [52], дзета-потенциал при этом также равен нулю. Соответственно, при

pH ниже ИЭТ поверхность будет заряжена положительно, а при pH выше ИЭТ – отрицательно, что вызовет изгиб зон в соответствующем направлении и будет стимулировать одни реакции и угнетать другие. Простой анализ показывает, что потенциал зон на поверхности ($E_{C,S}$) будет определяться формулой [14]:

$$E_{C,S} = E_{C,S}^0 + 2.3kT (\text{pH} - \text{pH}_{\text{IEP}}), \quad (2)$$

где $E_{C,S}^0$ – положение зоны на энергетической шкале в случае когда падение потенциала в слое Гемгольца равно 0 (иными словами, в ИЭТ).

Поскольку в равновесии участвуют преимущественно OH-группы и частично координированные ионы решеточного O^{2-} , то помимо pH состав и свойства гидроксильного покрова оказываются крайне важными при формировании поверхностного заряда частиц и вызванного им изгиба зон. Особенно важным этот фактор становится при рассмотрении фотокаталитических реакций на границе раздела фаз твердое тело-газ. Недавняя работа с применением времяразрешенной оптической спектроскопии подтверждает то предположение, что потенциал на поверхности будет играть важнейшую роль и в кинетике межфазного переноса заряда [53].

В качестве примеров влияния дзета-потенциала на фотокаталитические свойства можно привести исследование Чоя с соавторами [10], в котором была проведена модификация поверхности TiO_2 посредством нанесением оксида кремния и полимера нафтона. Было обнаружено, что дзета-потенциал модифицированных образцов смещен в отрицательную область. Одновременно с этим, модифицированные образцы оказались более активны в окислении растворенного тетраметиламмоний хлорида. Аналогичное поведение наблюдалось для суспензии TiO_2 в присутствии NaF [54]. Присутствие фторида натрия увеличивало скорость реакции при pH 5-7, тогда как при pH 3 реакция замедлялась.

1.2 Механизмы фотокаталитических реакций

В силу многообразия возможных фотокаталитических реакций общее их описание вряд ли возможно. Условия и реагирующие молекулы будут оказывать сильное влияние на механизм протекающих реакций. Тем не менее, в литературе принято рассматривать протекающие фотокаталитические реакции как реакции между захваченными электронами и дырками и адсорбированными молекулами. Поскольку большинство стабильных фотокатализаторов представляют собой оксидные системы [11], а в реакциях окисления важным этапом является активация молекулярным кислородом, то целесообразно рассмотреть в первую очередь процессы фотокаталитической активации как фотокатализатора самого по себе, так и в присутствии кислорода, а затем рассмотреть непосредственно реакции окисления.

1.2.1 Образование активных окислительных частиц

1.2.1.1 Радикальные частицы при фотовозбуждении катализатора

Ранние исследования, проведенные в том числе и сотрудниками ИОХ РАН (лаб. 33 под руководством В.Б. Казанского) показали, что вслед за возбуждением электрон дырочной пары на TiO_2 светом с энергией больше ширины запрещенной зоны (реакция 3) следует захват электрона и дырки, при этом на основании данных ЭПР захваченному электрону (реакция 4) была приписана структура Ti^{3+} [55; 56], а захваченной дырке (реакция 5) приписали формулу анион-радикала $\text{O}^{\bullet-}$ [57–59].



Добавление кислорода приводит к исчезновению ЭПР-сигнала Ti^{3+} , при этом появляется сигнал анион-радикала $\text{O}_2^{\bullet-}$ (реакция 6) [55; 56], причем процесс был обратимым: при откачке O_2 сигнал Ti^{3+} появлялся, а сигнал $\text{O}_2^{\bullet-}$ исчезал [56]. Также в присутствии O_2 пропадает сигнал $\text{O}^{\bullet-}$ и появляется новый ЭПР-сигнал, который был приписан частице $\text{O}_3^{\bullet-}$ (реакция 7) [58; 60; 61]. Наблюдались также сигналы, приписанные частице $\text{O}_3^{\bullet 3-}$ (реакция 8) [60; 62].

Аналогичные процессы и частицы наблюдались при облучении фотокатализаторов с изолированными активными центрами, например $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ [61; 63], $\text{Mo}^{6+}/\text{SiO}_2$ [64–66] и ZnO [67–69].

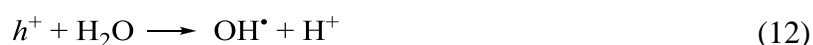


В это же время был поставлен важный вопрос о природе активных окислительных частиц на частично гидратированной поверхности TiO_2 и их отличием от активных окислительных частиц на вакуумированной поверхности [60]. Исследования методом ЭПР на частично гидратированной поверхности TiO_2 [60] показали, что при 77 К в присутствии адсорбированной воды на поверхности анатаза частицы $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet 3-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$ не наблюдаются после УФ-облучения, единственным ЭПР-активной структурой является HOO^{\bullet} радикал. При разогреве до комнатной температуры этот сигнал исчезает. На гидратированной поверхности образование HOO^{\bullet} радикала из $\text{O}_2^{\bullet-}$ возможно по реакциям:



Исследования, проведенные позднее на вакуумированных образцах TiO_2 [70–73] подтвердили выводы об образовании таких частиц как $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet3-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$, но также были получены новые интересные результаты. Так, Бергер и Кнозингер с соавторами с помощью ЭПР-спектроскопии количественно проанализировали соотношение центров Ti^{3+} и $\text{O}^{\bullet-}$ после УФ-облучения вакуумированного TiO_2 [72]. Оказалось, что при облучении в вакууме при 140 К количество центров Ti^{3+} на порядок меньше, чем количество центров $\text{O}^{\bullet-}$, и эта разница объяснялась нахождением остаточных фотовозбужденных электронов в зоне проводимости, что доказывалось наличием широкой полосы поглощения в ИК-спектре облученного образца. Авторы приписали такое поглощение именно свободным электронам, а не электронам на неглубоких ловушках ($\Delta E < 0.1$ эВ) в связи с сильным нарушением трансляционной симметрии на наноразмерных частицах, ведущей к низкой эффективности взаимодействия уровней зоны проводимости. Кроме того поглощение исчезало при нагреве образца до 298 К. Добавление O_2 к облученному при 140 К образцу приводило к удалению электронов из зоны проводимости, удалению ЭПР-сигнала Ti^{3+} и появлению сигнала $\text{O}_2^{\bullet-}$ в почти эквимолярном по отношению к $\text{O}^{\bullet-}$ количестве. В следующей своей работе [74] этот коллектив провел дальнейший количественный анализ форм $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$ в зависимости от температуры, концентрации O_2 и времени облучения. Авторы определили предельное количество фотоадсорбированного кислорода (и соответственно $\text{O}^{\bullet-}$): на частицу TiO_2 диаметром 13 нм ($p(\text{O}_2) = 0.5$ мбар, $I = 100$ мВт/см²) приходится 10 и 3 молекулы O_2 при температуре 140 и 298 К, соответственно. При перерасчете получаются значения в 0.019 и 0.006 молекул/нм². Другое исследование показало, что образцы TiO_2 без температурных обработок, при УФ-облучении дают сигналы, которые были приписаны подповерхностным $\text{O}^{\bullet-}$, тогда как УФ-облучение образцов после отжига при 500 °С приводит к появлению сигналов, которые были приписаны поверхностному озониду $\text{O}_3^{\bullet-}$ [73].

Продолжились также исследования гидратированных образцов TiO_2 . С использованием TiO_2 с очень большой удельной поверхностью (более 600 м²/г) Анпо с соавт. опубликовал в 1985 году, по-видимому, первую работу [75], в которой на основании данных ЭПР было представлено экспериментальное обоснование механизма образования OH^{\bullet} радикалов при взаимодействии дырок с OH -группами или адсорбированной водой:



Авторы наблюдали ЭПР-сигнал с g -факторами 2.003 и 2.014 и приписали его адсорбированному OH -радикалу. В чуть более позднем ЭПР-исследовании [71] Хоу и Гретцель при облучении анатаза при 4.2 К получили сигнал похожий на сигнал, обнаруженный Анпо с соавт. [75], однако исключили его отнесение к OH^{\bullet} радикалу по причине отсутствия

сверхтонкого расщепления на атомах ^1H . (Приписание линий сверхтонкого расщепления в работе Анпо находит то возражение, что эти линии не меняются при H-D обмене [71]). Этот сигнал был приписан подповерхностному $\text{O}^{\bullet-}$ вблизи OH-группы. Также наблюдались ЭПР-сигналы захваченного электрона (сигнал несколько отличался от ранее зарегистрированных сигналов Ti^{3+} и был приписан подповерхностному Ti^{3+}), и $\text{O}_2^{\bullet-}$ [71].

Ещё через несколько лет центры фотозахвата дырок на гидратированном TiO_2 , меченым ^{17}O и ZnO в отсутствие кислорода изучались Микич с соавт. в температурном интервале от 6 до 200 К с помощью ЭПР [76]. Обнаруженные пики (g -фактора 2.007 и 2.014) очень близкие к наблюдавшимся в работе Хоу и Гретцеля [71] и другим, цитированным в статье, были приписаны поверхностным или подповерхностным центрам $\text{O}^{\bullet-}$. Эти центры оставались стабильными вплоть до 130 К, не обнаруживали изменений при H-D обмене, но исчезали в присутствии дырочных ловушек (KI или поливиниловый спирт). Аналогичные сигналы авторы наблюдали на ZnO ; они также были приписаны $\text{O}^{\bullet-}$. При использовании облученного образца TiO_2 марки Hombikat UV-100 в ещё более позднем ЭПР-исследовании [77] были получены результаты, хорошо согласующиеся с результатами Хоу, Гретцеля и Микич. Кроме того была достаточно подробно изучена кинетика захвата и рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок.

Особенности ЭПР-спектров облученного TiO_2 разного фазового состава и степени гидратации изучались Атвудом с соавторами [78]. Было показано, что удаление лишь физадсорбированной воды на анатаз-содержащем образце P25 приводит к тому, что при облучении (100 К) в присутствии кислорода ЭПР-сигналы на таком образце отсутствуют даже при продолжительном облучении, тогда как при незначительной гидратации наблюдаются сигналы Ti^{3+} , $\text{O}^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ и HO_2^{\bullet} , исчезающие при разогреве до комнатной температуры. На рутиле удаление только физадсорбированной воды позволяло наблюдать ЭПР-сигналы при низкой температуре, а удаление также большей части химически адсорбированной воды позволяло наблюдать $\text{O}_2^{\bullet-}$ и HO_2^{\bullet} на рутиле даже после суток хранения при комнатной температуре. На дегидроксилированных образцах рутила и анатаза сигнал $\text{O}_2^{\bullet-}$ сохранялся продолжительное время при комнатной температуре. Весьма примечательно при этом, что количество фотосорбированного кислорода увеличивается с ростом степени гидроксирования и гидратации TiO_2 [79–81].

С учетом хорошо известной окислительной активности OH^{\bullet} и способности облученного TiO_2 окислять до CO_2 , воды и неорганических остатков огромное число органических веществ эта работа дала сильный толчок для развития парадигмы об определяющей роли OH^{\bullet} радикалов в окислительных процессах на TiO_2 . В соответствии с этой теорией, дырки реагируют с OH-группами катализатора или адсорбированной водой и образуют очень активные гидроксильные

радикалы, в то время как электроны захватываются O_2 и становятся второстепенными участниками реакций [22; 30; 82–84]. В согласии с такой схемой находились кинетические результаты Оллиса и других коллективов [85–87], ЭПР-измерения со спиновыми ловушками [86; 88; 89], удаленное (~50 мкм) фотокаталитическое окисление твердых веществ [90; 91]. Несмотря на то, что критиковались и выводы из исследования Анпо [71; 76] и указывалось на неоднозначность результатов с применением спиновых ловушек [92–94] эта схема на длительное время оказалось доминирующей в литературе. Тем не менее, в последние годы такой механизм был критически пересмотрен [27; 28; 92], хотя существуют также современные работы с аргументами в пользу именно такого механизма, особенно для фотокатализа на границе фаз твердое-жидкость [95–97].

1.2.1.2 *Непарамагнитные кислородные частицы*

Возможность образования диамагнитных кислородных частиц, например, H_2O_2 , пероксид-анион O_2^{2-} и синглетный кислород 1O_2 рассматривалось ещё в достаточно ранних работах по фотокатализу [60; 98; 99]. Однако при обсуждении гетерогенных фотокаталитических реакций эти соединения оставалось в значительной степени на периферии внимания [22–26; 30; 85]. Вероятной причиной является более высокая стабильность таких частиц и молекул, а также трудность их наблюдения по сравнению с ЭПР-активными радикалами. Со временем значению диамагнитных кислородных частиц стало уделяться больше внимания, что отражалось публикацией статей с более подробным обсуждением их наблюдаемых и гипотетических свойств. Помимо этих «истинно» диамагнитных соединений нельзя исключать образование анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ в таких условиях, когда их наблюдение методом ЭПР невозможно, что было рассмотрено в обзоре проф. Жидомирова с соавт. [100].

Образование H_2O_2 на поверхности облученного ZnO , особенно, в присутствии восстановителей было известно относительно давно ([98] и цитируемые работы). Поскольку в литературе доминировала теория дырочно-генерированных OH -радикалов, то пероксид водорода рассматривался в первую очередь как менее реакционноспособный продукт их рекомбинации:



тогда как маршрут образования H_2O_2 посредством превращений фотовосстановленного O_2 (реакции 14-17) оставался на втором плане [92]. Также, Накамура с соавт. предложил схему в соответствии с которой пероксо-структуры могут образовываться также при фотоокислении воды на рутиле, минуя стадию образования OH -радикалов [101].





При облучении фотокатализатора пероксид водорода может подвергаться окислению и восстановлению фотогенерированными носителями заряда, образуя активный ОН-радикал или супероксид анион $\text{O}_2^{\bullet-}$ [92; 101]:



В такой схеме H_2O_2 представляет собой промежуточный окислительный агент и играет важную роль в процессах фотокаталитического окисления. Существует ряд работ, в которых показано, что восстановление H_2O_2 (реакция 18) протекает преимущественно на TiO_2 в рутильной модификации, а окисление H_2O_2 на анатазной (реакция 19) [96; 102], показан противоположный эффект присутствия паров H_2O_2 на кинетику окисления ацетона и бензола [103], увеличение скорости окисления этанола в водной суспензии [104]. Однако, в целом реакция фотокаталитического разложения H_2O_2 остается весьма малоизученной [105].

Возможность образования синглетного кислорода на облученном TiO_2 предсказывалось Мунуэра ещё в 80-х годах [99]. Однако лишь в 2004, зарегистрировав фосфоресценцию синглетного кислорода ($\lambda_{\text{max}} = 1270$ нм) с состояния $^1\Delta_g$, Носака с соавт. удалось экспериментально подтвердить такую возможность напрямую [106]. Позднее был оценен квантовый выход и время жизни $^1\text{O}_2$ на нескольких коммерческих образцах. При времени жизни около 2 мкс квантовый выход (при импульсном лазерном возбуждении) лежал в диапазоне от 17 до 38% [107]. Образование синглетного кислорода возможно при рекомбинации $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ (реакции 16,17) или при окислении $\text{O}_2^{\bullet-}$ дыркой [106]:



Синглетный кислород проявляет высокую активность в окислении некоторых органических соединений, например, олефинов и аминов [108]. Однако очень низкое время жизни, вызванное тушением $^1\text{O}_2$ на поверхности TiO_2 [108], не дает, в общем, оснований считать маршрут окисления через синглетный кислород вносящим значимый вклад в общую фотокаталитическую активность. Скорее образование и тушение $^1\text{O}_2$ может рассматриваться как один из механизмов рекомбинации электрон-дырочной пары [108].

1.2.1.3 Пероксидные частицы

Несмотря на то, что возможность образования поверхностных пероксо-частиц (O_2^{2-} и HO_2^-) при облучении TiO_2 логично предположить хотя бы из-за вероятного присутствия H_2O_2 ,

что было сделано достаточно рано [60], и других имеющихся предпосылок (отсутствие ЭПР-сигналов при высокой фотосорбционной емкости гидратированного TiO_2 по O_2) образованию, строению и свойствам поверхностных пероксо-структур в процессе фотокатализа до недавнего времени уделялось мало внимания [28; 109]. Вероятно, не в последнюю очередь это связано с трудностью наблюдения за этими частицами, так как они непарамагнитны, а наблюдение с помощью ИК-спектроскопии затруднительно в силу перекрывания полос характеристических О-О колебаний пероксо-комплексов с областью поглощения TiO_2 [60; 109; 110]. В основном, различные пероксо-частицы (O_2^{2-} и HO_2^-) рассматривались в качестве интермедиатов фоторазложения воды на TiO_2 [101; 111–114]. Аргументом в пользу вероятного присутствия пероксо-частиц на поверхности фотокатализаторов является то, что многие переходные металлы, в том числе и титан образуют большое количество пероксо-комплексов, некоторые из которых содержат несколько, вплоть до 4-х пероксидных групп на атом металла [115]. Ряд таких комплексов тщательно охарактеризованы [115–118]. Помимо моноядерных пероксокомплексов могут существовать структуры в которых пероксидный фрагмент связан с несколькими ионами металла (рисунок 7).

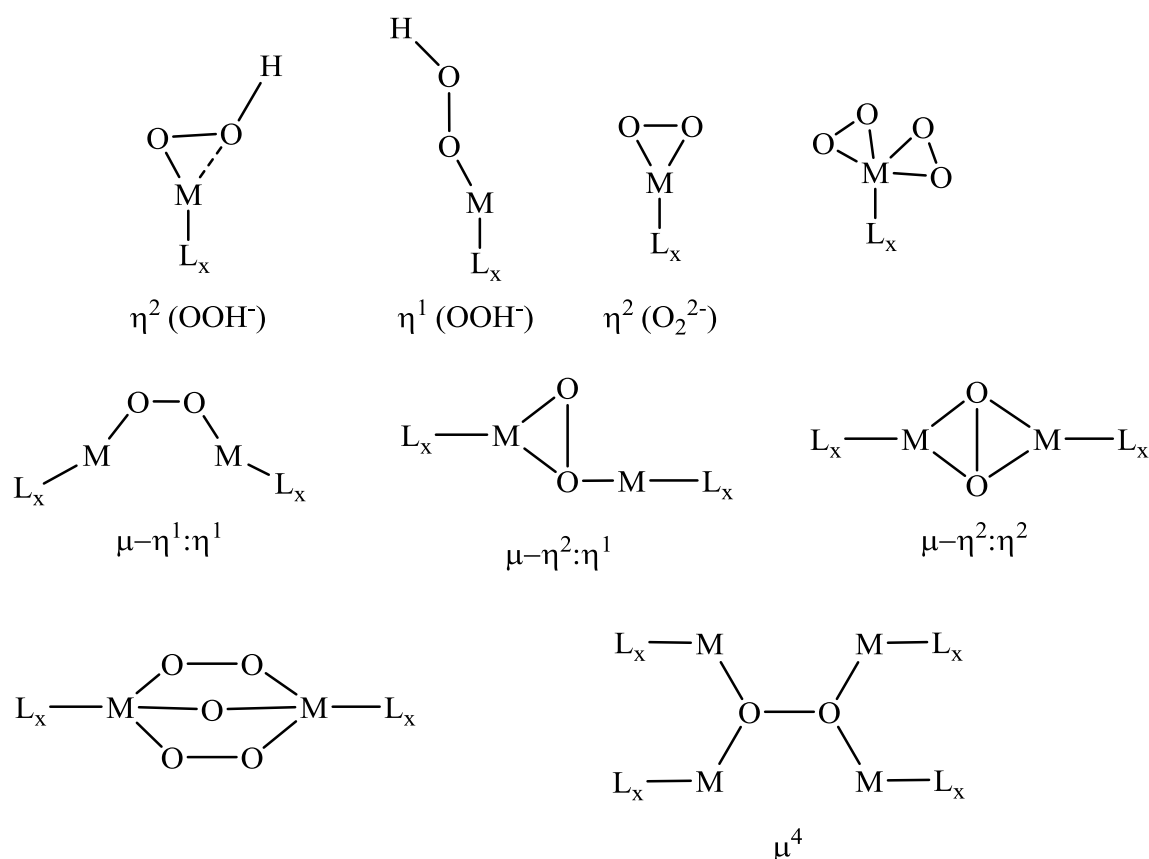


Рисунок 7 – Известные формы поликоординированных пероксокомплексов переходных металлов. Обозначения: L – лиганды, M – ион металла [115].

Темновая реакционная способность пероксо-комплексов переходных металлов как в качестве стехиометрических агентов, так и в качестве катализаторов интенсивно изучалась, и в обзорном виде представлена в книге Раппопорта ([115] и цитируемая лит-ра). Пероксокомплексы титана и других переходных металлов могут вступать в/катализировать ряд окислительных реакций. Самыми известными, по-видимому, являются реакции эпоксирирования аллильных спиртов по Шарплесу и окисления кетонов в эфиры по Байеру-Виллигеру с помощью H_2O_2 . Подбором подходящих лигандов к металл-пероксокомплексу эти реакции можно проводить селективно и получать ценные химические продукты. Помимо этих реакций металл-пероксокомплексы, в том числе и комплексы титана могут катализировать окисление спиртов в карбонильные соединения, алкенов в эпоксиды или кетоны/кислоты с разрывом С-С связи, гетероатомов, и даже окислять циклоалканы и арены [115]. Из темновых гетерогенных каталитических реакций с участием пероксокомплексов можно отметить окисление алкенов пероксидом водорода на титан-силикалите (TS-1), где в качестве активной окислительной формы рассматривается гидропероксид Ti-OOH [119–122], хотя прямых подтверждений, насколько известно автору, получено не было.

Работы Холдеевой с соавт, посвященные структуре, синтезу и реакционной способности титан-пероксокомплексов в структуре полиоксометаллатов показали, что на активность пероксидных фрагментов сильно влияет кислотность среды, вызывая в первую очередь протонирование/депротонирование соседних с пероксидной группой атомов кислорода [123–127]. Хорошо известно появление желтой окраски при контакте H_2O_2 с TiO_2 и вообще с ионами титана. Варьирование рН вызывает изменение окраски, что обычно связывают с равновесием $\text{O}_2^{2-} \leftrightarrow \text{HO}_2^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ [128]. Однако результаты Холдеевой с соавт и ряд других, например образование стабильных до 400 °С кислородсодержащих форм на TS-1 [120], отсутствие окраски при адсорбции безводной H_2O_2 на TS-1 [119] указывают на недостаточность такой упрощенной интерпретации.

Автору не удалось найти данных о влиянии фотовозбуждения на реакционную способность металл-пероксокомплексов, однако известно, что облучение способствует эпоксирированию алкенов пероксидом водорода при катализе TiO_2 [129; 130] или TS-1. Увеличение скорости при УФ-облучении было приписано переходу неактивных форм пероксидов в активные, альтернативным объяснением могло бы служить фотоиндуцированная активность инертных в темноте пероксо-частиц.

Прямое экспериментальное подтверждение образования пероксо-частиц на диоксиде титана было получено относительно недавно. С помощью применения метода МНПВО характеристические полосы пероксидов на чистом TiO_2 удалось, по-видимому, впервые обнаружить Накамура с соавт. как при фотовосстановлении O_2 [113], так и при окислении воды

на TiO_2 [101]. В этих работах наблюдались полосы, захватывающие характеристичную для О-О колебаний пероксидов область $800\text{-}950\text{ см}^{-1}$ [118]. Квантово-химические расчеты показали соответствие одной из наблюдаемых в эксперименте полос валентным О-О колебаниям $\eta^2\text{-Ti}(\text{O}-\text{O})^{2-}$ пероксидной структуры [111; 112]. Примечательно, что согласно расчетам интенсивность ИК-полосы валентных О-О колебаний частицы $\text{Ti}(\text{O}_2^{2-})$ была почти в 400 раз больше, чем интенсивность такого же колебания в H_2O_2 [111]. Более поздние расчеты интермедиатов фотокаталитического окисления воды на разных гранях титана дают несколько меньшие частоты пероксидных колебаний [131]. образование различных пероксо-структур при взаимодействии TiO_2 с H_2O_2 . Более подробно, в совокупности с другими известными из литературы данными (в первую очередь при взаимодействии с H_2O_2) по колебательным частотам пероксо- и супероксо частиц, эта информация представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные данные колебательных частот различных пероксо- и супероксо-частиц; полос наблюдающихся при облучении фотокатализаторов; а также при контакте с H_2O_2 .

Образец, условия	Метод, полосы (см^{-1})	Ссылка, отнесение
TiO_2 (90% рутил, $3\text{ м}^2/\text{г}$, облучение водной суспензии обогащенной O_2 рН 11,2 рН 7,0 рН 4,5	ИК-МНПВО широкая полоса 850-1250 max: 943 max: [943], 1023 1120-1250 max: [943, 1120-1250, 1023] 887 838	[113] $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti}(\text{O}_2^{2-}))$ $\delta_{\text{OOH}}(\text{HO}_2^{\cdot})$ $\delta_{\text{OOH}}(\text{Ti-O-O-H и H}_2\text{O}_2)$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{адс. H}_2\text{O}_2)$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti-O-O-H})$
TiO_2 (100% рутил, $50\text{ м}^2/\text{г}$) облучение обезкислороженной водной суспензии в присутствии 10 mM Fe^{3+} при рН 2,4 $\text{TiO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	ИК-МНПВО 838 812 928 877 839	[101] $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti-O-O-H})$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti-O-O-Ti})$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti}(\text{O}_2^{2-}))$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{своб. и физадс. H}_2\text{O}_2)$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti-O-O-H})$
TiO_2 (100% анатаз, $300\text{ м}^2/\text{г}$), прокаливание $600\text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч в воздухе. Облучение водной суспензии в присутствии FeCl_3	ИК-МНПВО 835 860 912	[114] $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti-O-O-H})$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti-O-O-Ti})$ $\nu_{\text{O-O}}(\text{Ti}(\text{O}_2^{2-}))$

Образец, условия	Метод, полосы (см ⁻¹)	Ссылка, отнесение
TiO ₂ (анатаз) + водный раствор H ₂ O ₂ . Реакция с циклооктеном в CH ₃ CN	КР (355 нм) 867	[129] ν _{O-O} (Ti-O-O-H) Реакция протекает в темноте и на свету. Большие количества H ₂ O ₂ замедляют реакцию.
TiO ₂ , I – полученный отжигом Ti-мишени в смеси O ₂ и Ag в радиочастной печи (80% анатаз). II – Прогретый затем 2 ч при 800 °C в O ₂ – (100% рутил) После контакта TiO ₂ с H ₂ O ₂ Окисление 1-децена	ИК-МНПВО широкая полоса 650-1000 для обоих образцов 740-800 (I > II) 820-940 (I < II)	[130] ν _{O-O} (Ti-O-O-Ti + Ti-O-O-H) ν _{O-O} (Ti(O ₂ ²⁻)) Реакция на TiO ₂ - II протекает быстрее
Термически восстановленный TiO ₂ и последующее взаимодействие с газообразным кислородом	ИК-просвет 860, 950 1060, 1130, 1180	[132] ν _{O-O} (Ti=O) – диссоц. O ₂ ν _{O-O} (Ti(O ₂ ^{•-})) Различные формы O ₂ ^{•-} , интенсивность линий зависит от глубины предварительного восстановления
Титан-силикалит (TS-1) в контакте с водным раствором H ₂ O ₂ . Реакция с олефинами	ИК-просвет КР (355 и 245 нм) 837 877	[133] [122; 134] ν _{O-O} (η ² -Ti-O-O-H) исчезает в темноте и при облучении в присутствии этилена. Наблюдается корреляция количества решеточного Ti ⁴⁺ , интенсивности полосы и степени превращения пропилена. Внерешеточный Ti ⁴⁺ способствует более глубокому окислению. ν _{O-O} (адс. H ₂ O ₂) исчезает при вакуумировании

Образец, условия	Метод, полосы (см ⁻¹)	Ссылка, отнесение
Полупериодический DFT-расчет O ₂ , O ₂ ^{•-} , HO ₂ ^{•-} , H ₂ O ₂ и O ₂ ²⁻ на поверхности анатаза (101)	РВЕ, суперячейка 72 атома	[111; 112]
	958	$\nu_{O-O}(\text{Ti}(\text{O}_2^{2-}))$
	1017	$\nu_{O-O}(\text{Ti-O-O-H})$
	971	$\nu_{O-O}(\text{Ti-O-O-H} + n\text{H}_2\text{O})$
	893	$\nu_{O-O}(\text{адс. H}_2\text{O}_2)$
	898	$\nu_{O-O}(\text{адс. H}_2\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O})$
	1194	$\nu_{O-O}(\text{Ti}(\text{O}_2^{\bullet-}))$
	1160	$\nu_{O-O}(\text{HO}_2^{\bullet})$
	1032	$\delta'_{O-H}(\text{HO}_2^{\bullet})$
	1392	$\delta_{O-H}(\text{HO}_2^{\bullet})$
	1453	$\delta_{O-H}(\text{Ti-O-O-H})$
	751	$\delta_{O-H}(\text{OH}_b)$
	820	$\delta_{O-H}(\text{OH}_b^+)$
	1075	$\delta_{O-H}(\text{OH}_b^+ + n\text{H}_2\text{O})$
1014	$\delta'_{O-H}(\text{OH}_b^+ + n\text{H}_2\text{O})$	
Полупериодический DFT-расчет маршрутов фотоокисления H ₂ O на различных гранях TiO ₂	РВЕ/DZPP, 96-144 атома	[131]
	900	<i>TiO₂ анатаз (101):</i> $\nu_{O-O}(\text{Ti-O-O-Ti})$
	904	$\nu_{O-O}(\text{Ti-O-O-Ti} + \text{H}_2\text{O})$
	893	<i>TiO₂ анатаз (001):</i> $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1(\text{Ti-O-O-Ti})$
	845	$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1(\text{Ti-O-O-Ti} + \text{H}_2\text{O})$
	856	$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1(\text{Ti-O-OH-Ti} + \text{H}_2\text{O})$
	872	<i>TiO₂ рутил (100):</i> $\nu_{O-O}(\text{Ti}(\text{O}_2^{2-}))$
	854	$\nu_{O-O}(\text{Ti}(\text{O}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}))$
	860	$\nu_{O-O}(\text{Ti-O-O-H})$
	832	<i>TiO₂ рутил (110):</i> $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{Ti-O-O-Ti})$
	839	$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{Ti-O-OH-Ti})$
Пероксо-комплексы Ti, V, Cr, Co, Ni (всего 33)	ИК 818-932 ср. 881	[118] $\nu_{O-O}(\text{M}(\text{O}_2^{2-}))$
	Супероксо-комплексы Fe, Co (всего 14)	1075-1195 ср. 1125 $\nu_{O-O}(\text{M}(\text{O}_2^{\bullet-}))$
Взаимодействие восстановленного при 400 °С CeO ₂ с кислородом	ИК	[135]
	883	$\nu_{O-O}(\text{Ce}(\text{O}_2^{2-}))$
	1126	$\nu_{O-O}(\text{Ce}(\text{O}_2^{\bullet-}))$

Образец, условия	Метод, полосы (см ⁻¹)	Ссылка, отнесение
ZnO, полученный магнетронным распылением. Фотовозбуждение в присутствии O ₂	КР 1121, 1131, 1142	[136] ν _{O-O} (O ₂ ^{•-})
Ti ₂ O _{5.4} (OH) _{0.7} ·xH ₂ O (продукт растворения TiCl ₄ в подкисленной H ₂ O ₂ . вак. при 25 °С вак. при 350 °С	 1040, 890 840, 770, 710 950	[137] ν _{O-O} (Ti(O ₂ ²⁻) ν _{O-O} (Ti-O-O-Ti) ν _{Ti-O} (Ti=O)

Обозначения: ν_{O-O} – валентные O-O колебания, δ_{O-H} – деформационные O-H колебания, δ' _{O-H} – специфические моды деформационных колебаний, возникающие при взаимодействии с молекулами воды или поверхностью

В дальнейшем проблема образования пероксидных частиц на TiO₂ рассматривалась как чисто теоретически [138–142], так и в сопряжении с экспериментальными результатами [143–145] в контексте изучения процессов восстановления O₂ или окисления воды [141; 146] коллективом под руководством Селлони. Мостиковые пероксо-частицы с атомами кислорода от решетки TiO₂ и воды были показаны интермедиатами фотоокисления воды на грани анатаза (101) согласно расчетам [141]. На восстановленной грани (101) анатаза проанализирована термодинамическая стабильность супероксо- и пероксо-частиц на кислородных вакансиях [139]. Показано, что при если количество O₂ меньше или равно числу вакансий, то пероксо структуры O₂²⁻ стабильны, тогда как при большем покрытии (~1.5 O₂ на одну вакансию) предпочтительнее супероксид O₂^{•-}. Более поздний анализ процесса переноса электронов на O₂ с грани (101) анатаза по мере приближения кислорода к поверхности показал, что образование O₂^{•-} безбарьерно, тогда как для образования O₂²⁻ требуется преодолеть барьер в ~0.3 эВ [142].

В последующих работах не было рассмотрено влияние гидратации на величину этого барьера, однако было проанализирована дальнейшая судьба кислорода на чистой и дефектной поверхности (101) анатаза [140; 143], в том числе в присутствии молекул воды [145]. Расчеты показывают, что на подповерхностной вакансии первоначальный T-образный пероксид-анион (η²-Ti(O₂²⁻)) превращается в мостиковый μ-η²:η²(Ti-O-O-Ti) пероксид с барьером менее 0.1 эВ, с залечиванием мигрировавшей к поверхности вакансии. При этом пероксид-ион занимает локацию поверхностного решеточного кислорода [140; 143]. Такой пероксид-анион реагирует с молекулой воды с образованием двух терминальных OH-групп с преодолением барьера в 0.45-0.6 эВ [145]. Для прямой реакции T-образного пероксида с водой расчет предсказывает образование метастабильного гидропероксида Ti-O-OH и очень большой энергетический барьер в 1.4 эВ на финальной стадии образования мостикового μ-η²:η²(Ti-O-O-Ti) пероксида и

двух терминальных ОН-групп [145]. Однако на величину барьера сильно влияет ближайшее окружение и вблизи примесных центров (Nb) этот барьер может быть снижен почти в 3 раза [145]. К сожалению, в этих работах колебательные частоты не приводятся ни в основном тексте работ, ни в дополнительных материалах.

Одним из основных экспериментальных методов для подтверждения расчетов в этих работах является АСМ, СТМ или их комбинация. Примечательно в этом отношении статья Сэтвина с соавт., опубликованная в журнале Science [143]. В этой работе на основе квантово-химических расчетов и снимков СТМ описывалась реакция с участием подповерхностной вакансии и адсорбированного молекулярного кислорода, который под действием зонда микроскопа превращался в супероксид анион-радикал $O_2^{\bullet-}$, далее пероксид-ион, и затем вследствие миграции кислородной вакансии пероксид-анион занимал место решеточного кислорода. Однако, вскоре было опубликовано исправление, которое указывало что частицы, наблюдавшиеся на снимках и приписанные $O_2^{\bullet-}$ и O_2^{2-} соответствуют, в действительности, адсорбированной воде и терминальным ОН-группам, тогда как расчеты были корректными. Иными словами, авторы наблюдали диссоциацию воды на кислородной вакансии и соотнесли это неверно интерпретированное наблюдение с корректными расчетами. В связи с этим полнота и завершенность проведенных отнесений, и, соответственно, истекающие из них выводы остаются под вопросом.

Рассмотрение приведенных данных показывает, что образование пероксо-структур на TiO_2 при облучении изучено в основном для границы раздела твердое-жидкость или твердое-газ в отсутствие адсорбированной воды. Тогда как именно в промежуточных условиях фотокатализ обычно применяется в очистке воздуха. Существуют общие тенденции для отнесения наблюдаемых полос к пероксоструктурам определенного строения, однако однозначное приписание ряда полос затруднительно. Темновая и фотореакционноспособность титан-пероксоструктур в некоторой степени изучена для индивидуальных комплексов, тогда как для гетерогенного катализа лучше всего изучена реакция эпоксирирования олефинов на TS-1 и TiO_2 . Реакционная способность пероксо-частиц на поверхности TiO_2 в отношении других классов веществ изучалась мало.

1.2.2 Фотокаталитическое окисление СО

Фотоокисление СО на дегидратированной поверхности фотокатализаторов. Реакция фотокаталитического окисления СО на TiO_2 и других фотокатализаторах (ZnO , Mo^{6+}/SiO_2 , V^{5+}/SiO_2) активно изучалась, так как окисление СО является одной из наиболее простых поверхностно-катализируемых реакций для изучения и полное превращение можно разделить на небольшое количество элементарных стадий [23; 147–149]. Большая часть исследований

фотокаталитического окисления СО была проведена на тщательно вакуумированных образцах. В этих условиях в качестве окислителей СО предполагались различные фотоактивированные кислородные частицы, в первую очередь $O^{\bullet-}$ [64–66; 68; 150–152], рассмотренные ранее в разделе 1.2.1 и частично 1.2.1.3, однако прямые экспериментальные подтверждения достаточно ограничены и представлены в табл. 2. Приписание основывалось на исчезновении характерного сигнала активной формы кислорода и появлении сигнала окисленного СО. Полный каталитический цикл обычно не рассматривался.

Высокотемпературная обработка в вакууме способствовала повышению скорости окисления СО, что обычно связывалось с образованием кислородных вакансий и высокой скоростью реакции на этих центрах. Для рутильной модификации диоксида титана было обнаружено, что только TiO_2 , содержащий кислородные вакансии полученные путем отжига поверхности в вакууме в интервале температур 400-900 К или бомбардировкой Ag^+ , проявляют активность в фотоокислении СО [48; 149; 153]. Также, считалось что высокотемпературная обработка, в целом, способствует повышению фотокаталитической активности TiO_2 [154].

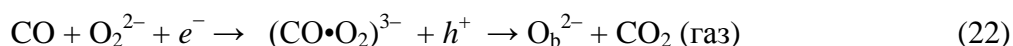
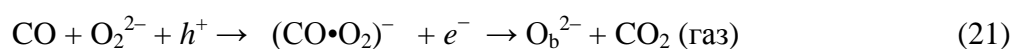
Таблица 2 – Различные виды окислительных частиц, образующихся на дегидратированных образцах TiO_2 в присутствии O_2 под действием УФ-облучения и их участие в качестве окислителей в фотоокислении СО.

Окислительные частицы	Предполагаются в качестве окисляющих частиц при фотоокислении СО
$O^{\bullet-}$	[155] ZnO Быстрое исчезновение ($\tau_{1/2} = 10$ сек) ЭПР-сигнала $O^{\bullet-}$ при добавлении СО [156] Pt/ TiO_2 Добавление СО к предварительно облученному Pt/ TiO_2 , откачанному при комнатной температуре (10^{-3} Торр) приводило к появлению сигнала $CO_2^{\bullet-}$. Основываясь на этом результате и литературных данных был сделан вывод, окисление СО на Pt/ TiO_2 и чистом TiO_2 может происходить через $O^{\bullet-}$.
$O_2^{\bullet-}$	[153] r- TiO_2 (110) В присутствии СО падает интенсивность пика фотодесорбции O_2 [155] ZnO Медленное исчезновение ($\tau_{1/2} = 60$ мин) ЭПР-сигнала $O_2^{\bullet-}$ при добавлении СО
$O_3^{\bullet-}$	[157] Пористое Викор-стекло ЭПР-сигнал пропадает при добавлении СО. На основании схожести сигнала на других фотокатализаторах, квантово-химическом расчете и близкой активности в изотопном обмене кислорода делается заключение об активности этих частиц и на других фотокатализаторах (TiO_2 , ZnO, Mo^{6+}/SiO_2)

	[156] Pt/TiO ₂ Присутствие O ₂ над облучаемым Pt/TiO ₂ приводило к появлению сигнала O ₃ ^{•-} . Также добавление O ₂ при фотоокислении CO значительно увеличивало скорость реакции. Сопоставление этих результатов привело авторов к выводу, что O ₃ ^{•-} являются интермедиатами окисления CO.
O ₃ ^{•3-}	[62] TiO ₂ , полученный факельным методом Добавление CO приводит к исчезновению сигнала O ₃ ^{•3-} и появлению сигнала продукта (O-O-CO) ^{•-}
O ₂ ²⁻	[48; 149; 153] r-TiO ₂ (110) Допускается участие пероксочастиц в качестве окислителей CO, так как пероксидные структуры могут быть одним из продуктов взаимодействия кислорода с поверхностными вакансиями.

В связи с тем, что на термообработанной поверхности TiO₂ адсорбция O₂ приводит к образованию O₂^{•-}, супероксид-анионы были предложены вероятными окислителями CO [153]. Поскольку другим возможным продуктом взаимодействия O₂ и кислородной вакансии могут быть пероксид-анионы O₂²⁻, то эти частицы также рассматривались как возможные окислители CO [48; 149; 153], хотя никаких экспериментальных подтверждений этого, насколько известно автору, получено не было. Также в этих работах не рассматривается дальнейшая судьба кислородной вакансии, которая может после залечивания одним из атомов кислорода адсорбированного O₂ потерять свою активность.

О ключевой роли пероксидного аниона O₂²⁻ в фотоокислении CO на восстановленном r-TiO₂(110) сообщалось при исследовании начальной кинетики реакции в миллисекундной временной шкале [149]. В этой работе было высказано предположение, что фотоокисление CO проходит через две нетепловые реакции с образованием интермедиата, причем задействованы как электроны, так и дырки:



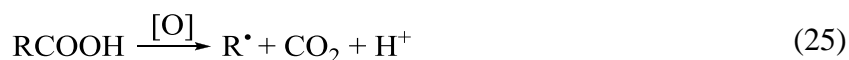
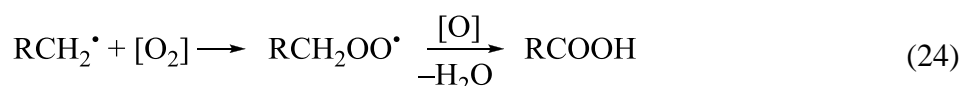
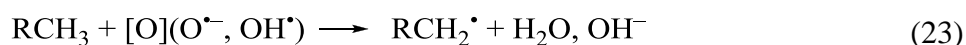
где O_b²⁻ – обозначает мостиковый кислород, а интермедиат представляет собой слабосвязанный комплекс O₂ и CO. Следует отметить, что в этих работах работе окисление CO проводилось при низких температурах (30-110 К) и пероксидные частицы O₂²⁻ предполагались в качестве основных окислительных частиц без каких-либо экспериментальных подтверждений. Как было показано коллективом Ейтса [158] окислительные частицы с вероятной структурой O₂²⁻ термически нестабильны на вакуумированной поверхности рутила и при нагревании до комнатной температуры превращаются в термически стабильные частицы, предположительно O₂^{•-}, которые почти неактивны в окислении CO и достаточно легко фотодесорбируются.

Фотоокисление CO на гидратированной поверхности фотокатализаторов. В рассмотренных выше работах по фотоокислению CO образованию активных окислительных частиц способствовали кислородные вакансии, возникающие при высокотемпературной обработке образцов. Однако трудно представить, что кислородные вакансии будут оставаться в условиях увлажненного воздуха, при которых фотокаталитические устройства очистки, как правило, и работают. Действительно, недавние исследования Петрика и Киммел показали, что при температурах выше 250 К кислородные вакансии TiO_2 практически полностью вступают в реакцию с водой [159]. Небольшое число исследований фотокаталитического окисления CO в условиях, близких к условиям окружающего воздуха, показали, что влага значительно замедляет процесс окисления CO [160–164] (допирование благородными металлами улучшает ситуацию [165]). Примечательно, что несмотря на то, что ОН-радикал обычно считался основным окислителем при фотокаталитическом окислении органических соединений, при обсуждении ФКО монооксида углерода этот радикал в качестве окислителя CO не рассматривался, хотя аналогично органическим соединениям, реакция окисления CO ОН-радикалом в газовой фазе хорошо известна [166]. Вероятным основанием для этого является то, что при ФКО CO наблюдалось только монотонное уменьшение скорости окисления при увеличении концентрации паров воды [163; 164]. Тогда как для большинства органических соединений изученных в реакции фотоокисления на TiO_2 наблюдается экстремальная зависимость скоростей их фотокаталитического окисления от давления паров воды с оптимальной концентрацией H_2O , лежащей в диапазоне 5-25% относительной влажности, при 20-40 °С, в зависимости от вещества, с соответствующим покрытием катализатора водой 1÷2 монослоя [167]. Данных по фотокаталитическому окислению CO на других фотокатализаторах (как в сравнении с TiO_2 , так и просто в присутствии влаги) ещё меньше. При изучении кинетики фотоокисления пропилена указывалось лишь, что активность CeO_2 и ZnO в фотоокислении CO выше, чем активность TiO_2 [168].

Обобщая результаты имеющихся исследований фотокаталитического окисления CO в опубликованной литературе, можно утверждать, что рассматриваются два крайних случая: 1) фотоокисление CO в сухом кислороде на TiO_2 , предварительно обработанном при высоких температурах 400-900 К (тщательные физико-химические исследования) и 2) фотоокисление CO в условиях умеренновысокой влажности, близких к условиям окружающего воздуха (исследования в области экологического катализа). Однако, отсутствуют данные о фотоокислении CO на TiO_2 в присутствии малых покрытий катализатора адсорбированной водой, несмотря на то, что эта информация позволила бы углубить понимание процессов, протекающих при фотокаталитическом окислении.

1.2.3 Фотокаталитическое окисление ЛОС

Способность TiO_2 фотоминерализовывать (разлагать до CO_2 , воды и минеральных остатков органические соединения хорошо известна) однако детальный механизм превращений во многом остается малоизученным. Присутствие на поверхности целого спектра активных окислительных частиц (h^+ , $\text{O}^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$, OH^{\bullet} , H_2O_2 , $^1\text{O}_2$ и пр.) делает процесс полного окисления многомаршрутным и затруднительным для детального рассмотрения. На каждом этапе окислительной деградации бóльший вклад может вносить тот или иной окислительный агент. В некотором обобщенном, очень грубом приближении в ФКО можно выделить стадии первичной активации органической молекулы, например, отщепление водорода по радикальной реакции, дальнейшее взаимодействие с кислородом воздуха или кислородными частицами с формированием карбоксильной группы (с промежуточным образованием пероксидных и карбонильных соединений) и дальнейшее отщепление атома углерода с образованием CO_2 и укорочением углеродной цепи (реакции 23-25) [22; 30; 169; 170]:

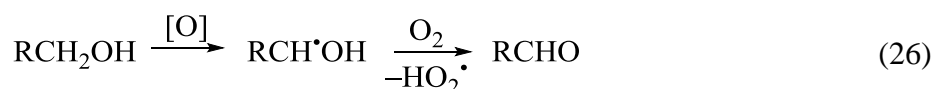


Такой окислительной минерализации подвергаются летучие вещества, относящиеся к основным классам органических соединений: насыщенным, ненасыщенным, ароматическим углеводородам и их гетерозамещенным производным [22; 83; 171]. Приблизительно, скорость ФКО окисления падает в ряду: спирты и эфиры > карбонильные соединения и терпеновые углеводороды > ароматические и насыщенные углеводороды > галогензамещенные углеводороды [87]. Хотя конечными продуктами ФКО являются диоксид углерода, вода и минеральные остатки, в ходе этого процесса может образовываться значительное количество промежуточных соединений разной стабильности, как на поверхности катализатора, так и выделяющихся в газовую фазу [10; 22–30].

Тщательные исследования устройств фотокаталитической очистки воздуха в типичных условиях работы показали, что одной из основных проблем этих устройств является образование трудноудаляемых продуктов неполного окисления. Обычно это ацетальдегид, формальдегид, уксусная и муравьиная кислоты [87; 172]. Особенно эта проблема актуальна при окислении разнообразных спиртов, которые в значительной степени присутствуют в воздухе жилых помещений [172]. Маршруты окисления спиртов можно рассмотреть подробнее.

Спирты традиционно рассматриваются как хорошие ловушки для дырок и OH^{\bullet} -радикалов, чему имеются многочисленные экспериментальные и расчетные подтверждения [25;

173–175]. Продуктом взаимодействия предполагают обычно С-центрированный алкоксорадикал, наблюдаемый ЭПР [76] (реакция 26), хотя в некоторых случаях, например, для изопропанола, этот продукт не удается обнаружить [170]. В дальнейшем этот радикал взаимодействует с кислородом и через последовательность реакций превращается в карбонильное соединение. В свою очередь, карбонильное соединение может претерпевать аналогичные превращения, с образованием соответствующей карбоновой кислоты или расщепиться по одной из С-С связей с образованием карбонильных соединений и спиртов с меньшей длиной углеродной цепи [83; 170; 176].



В зависимости от стабильности и летучести некоторые из промежуточных окислительных продуктов могут появляться и в газовой фазе. Например, фотокаталитическое окисление этанола, в зависимости от условий, сопровождается образованием и выделением в газовую фазу перечисленных выше соединений: ацетальдегид, формальдегид, уксусная и муравьиная кислоты, как представлена на схеме 1. При высоких концентрациях этанола в качестве минорных полупродуктов возможно также образование метил формиата, этил формиата, метил ацетата и 1,1-диэтоксиэтана[30].

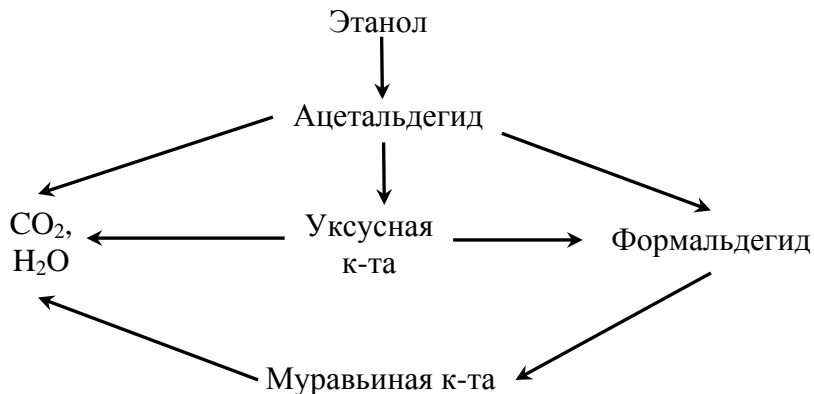


Схема 1 – Промежуточные продукты в процессе фотокаталитического окисления этанола на TiO_2 [171].

Хотя обычно предполагается, что первичная активация спиртов происходит под действием свободных или захваченных дырок нельзя полностью исключать участие и захваченных электронов ($\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , O_2^{2-}), так как в присутствии O_2 значительно повышается скорость даже самых ранних стадий окисления спиртов [177].

Некоторые работы показывают, что значительное влияние на скорость фотоокисления спиртов оказывает тип адсорбции: диссоциативная адсорбция оказывается более предпочтительна для реакций фотоокисления, чем молекулярная [174; 177; 178], однако степень

влияния на разных гранях фотокатализаторов может существенно варьироваться, что ещё достаточно плохо изучено [177]. Примечательно, что для фотоокисления муравьиной кислоты наоборот, более предпочтительной формой является недиссоциированная HCOOH [178]. Присутствие адсорбированной воды в большей степени способствует молекулярной, а не диссоциативной адсорбции, что антибатно отражается на скорости окисления спиртов и их полупродуктов [178; 179] и может проявляться в сложном влиянии влажности воздуха на кинетику фотокаталитического окисления спиртов.

Эти и другие недавние результаты, касающиеся молекулярных эффектов присутствия H_2O заставляют по новому взглянуть на роль воды в кинетике фотокаталитического окисления ЛОС. Хорошо известно, что скорости фотокаталитического окисления большинства ЛОС, имеют экстремальную зависимость от влажности воздуха [180–182]. Обычно влияние H_2O на скорость фотокаталитического окисления объясняется как результат сложения двух противоположно направленных факторов [180–182]: 1) вода является конкурентным адсорбентом, препятствующим доступу окисляемых молекул к поверхности и замедляет скорость реакции, 2) вода препятствует дезактивации фотокатализатора вследствие осмоления а также является предшественником активного окислителя – OH -радикала (см. раздел 1.2.1.1), что увеличивает скорость реакции. Однако, представленные выше работы показывают, что роль воды в фотокаталитическом окислении ЛОС значительно сложнее и может включать в себя помимо указанных факторов также изменение типа адсорбции загрязнителей, обеспечение большего разнообразия окислительных частиц, изменение кинетики межфазного переноса заряда а также ряд других, и остается малоизученным феноменом.

1.3 Допированные фотокатализаторы

Для улучшения фотокаталитической активности TiO_2 и повышения его эффективности, в том числе в видимом диапазоне используются различные способы модифицирования: допирование ионами металлов (Cu , Co , Ni , Cr , Mn , Mo , Nb , V , Fe , Ru , Au , Ag , Pt), ионами неметаллов (N , S , C , B , I , F), приготовление композитов с полупроводниками или адсорбентами ($\text{TiO}_2\text{-C}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-CdS}$). При этом могут изменяться адсорбционные свойства катализатора и кинетика межфазного переноса заряда.[10; 27; 183; 184] Однако, за исключением допирования благородными металлами [28; 185] и комбинаций фотокатализатор-адсорбент [186], к которому, кстати, относится распространенный P25, эти подходы, в целом, оказались малоэффективными для реакций полного окисления [184; 187] хотя и позволяют для ряда специфичных реакций добиться увеличения эффективности [28; 187].

1.3.1 Допирование металлическими частицами и ионами металлов

Одним из первых способов модифицирования фотокатализаторов с целью повышения их фотокаталитической активности стало допирование металлическими частицами и ионами металлов [22]. Ионы металла могут служить дополнительными адсорбционными и каталитическими центрами, способствовать межфазному переносу заряда, давать примесные уровни в запрещенной зоне полупроводника, позволяющие возбуждать некоторые фотокаталитические реакции видимым светом [184]. Эффект допирования ионами металлов на кинетику ФКО сложным образом зависит от множества факторов, таких как концентрация модификатора, уровни энергии иона металла в соотношении с зонной структурой катализатора, *d*-электронная структура модифицирующего иона, распределение модификатора и даже интенсивность облучения [188]. Ионы металлов с закрытой электронной конфигурацией, как Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} и другие обычно оказывают меньший эффект на фотокатализ, чем ионы металлов с незаполненной конфигурацией. Последние, в свою очередь могут давать примесные уровни в запрещенной зоне и выступать в роли ловушек электронов или дырок и повышать фотокаталитическую активность [27]. Однако, зачастую проявляется и противоположный эффект: примесные ионы становятся центрами рекомбинации, снижая фотокаталитическую активность [83; 183]. В нескольких работах было отмечено положительное влияние ионов Zn^{2+} на фотокаталитическую активность TiO_2 в окислении ряда органических соединений [189]. Было выдвинуто предположение, что благодаря заполненной электронной оболочке иона Zn^{2+} и близости энергетических уровней ZnO и TiO_2 , Zn^{2+} может выступать в роли неглубоких ловушек, повышая эффективность разделения зарядов и, соответственно, скорость реакции [184; 190].

Особое положение среди других модифицирующих металлов, очевидно занимают металлы благородные. Ввиду их большей стойкости к сильным окислительным частицам благородные металлы в фотокатализаторе могут присутствовать как в виде индивидуальных ионов, так и в виде металлических кластеров. Допирование TiO_2 благородными металлами способно существенно повысить скорость фотокаталитических реакций окисления, хотя может наблюдаться и обратный эффект [191; 192]. Ввиду большей работы выхода электрона на кластерах благородных металлов по сравнению с TiO_2 металлические частицы Pt, Pd, Au, Ag служат эффективными ловушками электронов, повышая эффективность разделения зарядов. Кроме того, благородные металлы дают активные центры для классического, темнового катализа, что может проявляться например, в ненулевой скорости реакции даже в отсутствии облучения. Наиболее ярко положительный эффект допирования TiO_2 благородными металлами проявляется при окислении ароматических ЛОС и CO, тогда как для окисления

кислородсодержащих ЛОС платинирование может даже затормаживать реакцию [163; 164; 191; 192]. Широкому применению платинированных фотокатализаторов, очевидно, препятствует их высокая стоимость, так как обычно максимуму фотокаталитической активности соответствуют образцы с массовым содержанием благородного металла около 1% [193; 194]. Впрочем, в будущем, прогресса в этом направлении можно ожидать от биметаллического допирования при низком содержании благородного металла и систем ядро-оболочка.

1.3.2 Допирование неметаллами

Допирование неметаллами стало особенно популярным в последние годы, в том числе и по экономическим причинам [27]. В качестве элементов для допирования применяли такие неметаллы как N, C, B, Cl, Br, I и ряд других [183; 184; 195]. Основная идея при этом заключается в изменении энергетической зонной структуры полупроводника главным образом за счет внесения примесных энергетических центров. Колоссальные усилия были направлены на расширение спектра действия фотокатализаторов на основе TiO_2 в видимую область и заметный успех в этом направлении был достигнут, главным образом при допировании углеродом и азотом [196–198]. Однако, при этом обычно снижалась активность при УФ-облучении, что не позволяло получить эффективный фотокатализатор [183; 184; 195]. Среди допирования неметаллами допирование фтором можно выделить особо. По причине того, что примесные аниона фтора теоретически не должны давать примесные уровни в запрещенной зоне TiO_2 ($E^0(\text{F}^{\bullet}/\text{F}^-) = -3.60$ В, $E_{\text{VB}} = -2.62$ В) [199; 200], то в контексте расширения спектра действия на видимый диапазон допирование TiO_2 фтором практически не рассматривалось. Соответственно и внимание такому виду модифицирования уделялось значительно меньше. Однако, в некоторых случаях, допирование фтором, в отличие от допирования другими неметаллами, позволяло добиться увеличения активности при облучении в УФ-диапазоне [195].

1.3.2.1 F-допированный TiO_2

К первым работам, в которых вопрос влияния фтора на фотокатализ был явно обозначен можно отнести работы Минеро [199; 201], в которых при изучении ингибирования фотокатализа различными анионами было неожиданно обнаружено, что в присутствии фторид-иона скорость окисления фенола увеличивается. Чуть позже Юу с соавт. предложили способ синтеза фтор-допированного TiO_2 посредством гидролиза $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ в смеси $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ [202]. При оптимальной температуре отжига (500 °С) и отношении F:Ti (1:1) такой F-модифицированный TiO_2 оказался несколько активнее (приблизительно на 20%) в ФКО ацетона в воздухе по сравнению с TiO_2 Degussa P25. Дальнейшее изучение F-допированного TiO_2 проводилось именно по этим двум направлениям – модифицирование чистого TiO_2 тем или другим фторирующим агентом [200; 203–208] или синтез фторсодержащего TiO_2 из

прекурсоров [209–216]. Такое различие затрудняет сравнение и сопоставление результатов, которые иногда оказываются противоречивыми [195]. В частности, тогда как в одних работах сообщается об увеличении фотокаталитической активности при допировании TiO_2 фтором, в других работах подобного эффекта не наблюдается или же наблюдается обратный эффект [206; 216]. Аналогично, для поглощения F/TiO_2 в видимой области и фотокатализа под видимым светом известны противоположные наблюдения.

Большая часть работ по фотокаталитической активности F-допированного TiO_2 посвящена ФКО на границе раздела фаз твердое-жидкость [184; 195], тогда как ФКО соединений в газовой фазе изучалось в существенно меньшей степени. Тем не менее, ряд работ (подробнее рассмотрено в таблице 3) показывают, что фторирование TiO_2 может вызывать увеличение фотокаталитической активности в окислении ЛОС от небольшого (десятки %) до сильного (кратное увеличение). Как видно из табл. 3 лишь считанные работы проводились при ненулевой влажности, т.е. в условиях приближенных к условиям работы фотокаталитических очистителей. Важно также, что в большинстве работ активность F/TiO_2 сравнивали с активностью TiO_2 Degussa P25, который хотя и является распространенным коммерческим катализатором, но не всегда является самым активным, в частности по сравнению с Hombikat UV-100 [217].

Таблица 3 – Получение фтор-модифицированного TiO_2 и его активность в фотокаталитическом окислении газообразных молекул.

Способ получения	Условия проведения	Результат
[209] Спрей-пиролиз H_2TiF_6	Сухая смесь гелия, кислорода и ацетальдегида или трихлорэтилена (~950 ppm). Образец предварительно прокаливался в O_2 при 400 °C в течение 2 часов.	Появление активности при видимом свете, увеличение активности окисления ацетальдегида и трихлорэтилена Увеличение активности до 5 раз под видимым светом ($\lambda > 420$ нм) для ацетальдегида и до 3 раз для трихлорэтилена по сравнению с Degussa P25
[210] Спрей-пиролиз смеси TiCl_4 и мочевины NH_2CO или NH_4F	Сухая смесь N_2 , O_2 и ацетальдегида (трихлорэтилена). Образец предварительно прокаливался на воздухе при 400 °C в течение 2 часов. Затем откачивался при комнатной температуре (10^{-5} Па в течение 1 часа)	Увеличение активности окисления ацетальдегида и трихлорэтилена под видимым светом ($\lambda_{\text{max}} 470$ нм), наибольший эффект для NH_4F Увеличение до 5 раз для N-F- TiO_2 и до 4 раз для F- TiO_2 по сравнению с Degussa P25

Способ получения	Условия проведения	Результат
[211; 212] Спрей-пиролиз смеси TiCl_4 и NH_4F	Сухая смесь He , O_2 и ацетальдегида. Образец предварительно прокаливается в O_2 при 300°C в течение 2 часов и затем вакуумировался при комнатной температуре (10^{-5} Па в течение 1 часа)	Увеличение активности окисления ацетальдегида под УФ – на 13% под видимым светом – в 5 раз по сравнению с Degussa P25
[213] Спрей-пиролиз H_2TiF_6	Сухая смесь He , O_2 и ацетальдегида (~950 ppm). Образец предварительно прокаливается в O_2 при 400°C в течение 2 часов и затем откачивался при комнатной температуре (10^{-5} Па в течение 1 часа)	Увеличение активности окисления ацетальдегида под УФ (λ_{max} 365 нм) – на 13% под видимым светом (λ_{max} 470 нм) – в 5 раз по сравнению с Degussa P25
[205] Фторирование нанесенной пленки TiO_2 подкисленным раствором NaF (рН 3,5)	Сухая смесь аргона, кислорода и ацетальдегида (300 ppm)	Небольшое увеличение (~10%) скорости окисления паров ацетальдегида под УФ-светом на допированном образце по отношению к чистому TiO_2 . Адсорбционная емкость F/TiO_2 по ацетальдегиду ниже, чем на чистом TiO_2 .
[202] Гидролиз $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ в смеси $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$.	Пары ацетона (400 ppm) в воздухе. Относительная влажность ~50%	Увеличение скорости окисления ацетона на F/TiO_2 , полученном в оптимальных условиях до 20% по сравнению с Degussa P25
[206] Обработка TiO_2 Degussa P25 0,3 М раствором HF	Пары бензола, толуола или м-ксилола в воздухе (~25 ppm). Относительная влажность ~4%	Активность F/TiO_2 в пределах ошибки ($\pm 5\%$) совпадает с активностью недопированного образца
[214] Обработка аморфного TiO_2 , полученного гидролизом $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ водным раствором NH_4F в автоклаве при 180°C в течение 12 часов.	Пары ацетона (275 ppm) в сухом воздухе. Образцы высушивались при 80°C в течение 3 часов.	Увеличение активности F/TiO_2 в окислении ацетона в 1,62 раза по отношению к аморфному TiO_2 и в 2,2 раза по отношению к TiO_2 Degussa P25. Обработка вызывает растворение внутреннего объема аморфных частиц и образование полых сфер.
[215] Гидролиз $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ водным раствором HF в автоклаве при 180°C в течение 24 часов.	Пары ацетона (300 ppm) в сухом воздухе. Образцы высушивались при 80°C в течение 6 часов на воздухе.	Увеличение активности F/TiO_2 в окислении ацетона достигает величины 9,1 по отношению к TiO_2 Degussa P25. При этом удельная площадь поверхности в 2 раза выше для F/TiO_2 .

Способ получения	Условия проведения	Результат
[218] Гидролиз $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ в автоклаве при 180°C 24 часа. F/TiO_2 был промыт 0.1 M NaOH и $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ и был использован для сравнения.	Пары ацетона, бензола или толуола в воздухе с относительной влажностью 60 и 100%. $T \sim 40^\circ\text{C}$.	При окислении ацетона F/TiO_2 на 30% активнее, чем F/TiO_2 , отмытый NaOH и $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$. Однако при окислении бензола отмытый образец оказывается в 5 раз активнее F/TiO_2 . Повышение влажности с 60 до 100% приводит к небольшому увеличению активности обоих образцов (~15%)

Высказывались разные предположения о причине увеличения фотокаталитической активности фтор-модифицированного TiO_2 . Увеличение кислотности, изменение адсорбционных и фотопоглощающих свойств а также ряд других рассматриваются как возможные факторы увеличения фотокаталитической активности F/TiO_2 [184; 195; 219; 220], однако первую роль должны играть изменения в кинетике переноса заряда. Так, одним из первых было высказано предположение, что на F/TiO_2 выше эффективность образования свободных, а не поверхностно-связанных OH -радикалов [90; 199–201]. Основанием для этого служил тот факт, что фторирование способно замещать гидроксильный покров, в особенности терминальные OH -группы [221; 222], которые считались одними из центров захвата дырок. В пользу этого предположения были получены и некоторые экспериментальные подтверждения. При облучении суспензии F/TiO_2 концентрация продукта DMPO-OH , приписанного результату взаимодействия DMPO со свободным OH -радикалом, почти в 20 раз выше, чем в случае облучения чистого (исходного) TiO_2 [223]. Однако, было показано, что добавление избытка трет-бутанола (в качестве захватчика свободных OH -радикалов) с разной силой подавляет фотоокисление хлорида тетраметиламмония на TiO_2 без фторид-иона и в его присутствии [54]. Авторы пришли к заключению, что повышение скорости на фторированном TiO_2 не может быть приписано исключительно образованию свободных OH -радикалов и существует другой маршрут окисления. Кроме того, как обсуждалось в разделе 1.2.1.1 прямое образование OH -радикалов при взаимодействии дырки и воды принципиально остается под вопросом. Также, насколько известно автору, прямой ЭПР-эксперимент по регистрации OH -радикала при облучении F/TiO_2 не проводился, хотя результат такого эксперимента был бы весьма любопытен.

На основании повышенной скорости образования H_2O_2 при облучении фтор-модифицированных образцов было высказано предположение, что при поверхностном модифицировании TiO_2 фтор, за счет своей высокой электротрицательности способствует миграции фотовозбужденных электронов к поверхности, где они захватываются кислородом, что и проявляется в образовании пероксида водорода (реакции 14-17) [203; 216; 224].

Относительно недавно обнаружилось, что если фтор-допированный TiO_2 (анатаз) получать из прекурсоров, то часто наблюдается преимущественное формирование грани (001) анатаза [208; 214; 225–227], на которой протекание окислительных реакций считается более предпочтительнее, чем на грани (101) [228; 229]. Это согласуется с расчетами, которые предсказывают бóльшую термодинамическую стабильность грани (001) по сравнению с гранью (101) анатаза в присутствии фтора [230; 231]. Однако, такое объяснение с трудом применимо для F/TiO_2 , полученного модифицированием поверхности чистого диоксида титана. Впрочем, недавно выдвинуто предположение, подкрепленное некоторыми экспериментальными данными, что присутствие фтора на грани (001) вызывает дополнительное улучшение разделения зарядов [232], причем от его формы и содержания на грани активность может сильно меняться [225; 233; 234]. В таком случае данный тип влияния будет проявляться и для поверхностно-модифицированного F/TiO_2 .

При высоких степенях допирования TiO_2 фтором, особенно при замещении глубинных решеточных центров O^{2-} анионами F^- теоретически [235], а затем и экспериментально [236; 237] было показано образование ЭПР-активных центров Ti^{3+} и появление поглощения в видимой области. Однако, появление такого поглощения не приводило к возбуждению фотокатализа видимым светом [236]. Интересно что образцы F/TiO_2 не дававшие полос поглощения в видимой области в отсутствие субстрата обладали значительной активностью при облучении видимым светом [209–213].

В случае модифицирования чистого TiO_2 фторсодержащими агентами в некоторых работах было показано, что влияние на активность допированного образца оказывают pH и концентрация фторирующего агента. Понижение pH обычно способствует большей активности образца, однако дальнейшее подкисление ниже pH 3 может иметь негативный эффект. С использованием констант равновесия между гидратными и фторированной формами Ti^{4+} Минеро смоделировал концентрационную диаграмму поверхностных структур на TiO_2 в зависимости от pH. Согласно этому моделированию максимальной степени поверхностного фторирования соответствует pH 3 [199]. Работы последних нескольких лет по фотокатализу на F/TiO_2 в высокоцитируемых изданиях указывают на то, что на активность допированных катализаторов влияет не только процентное соотношение граней, но и концентрация фтора на этих гранях и его форма (в том числе адсорбированный HF) [196; 218; 228; 232; 233; 238–240], что очевидно связано с такими факторами как поверхностный заряд и изгиб зон (раздел 1.1.3).

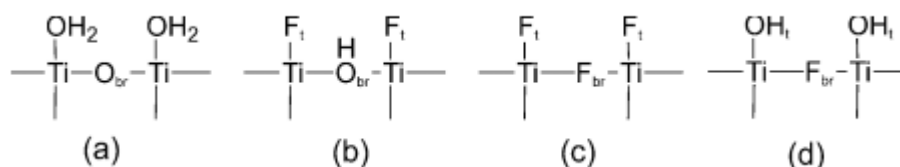


Рисунок 8 – Различные типы размещения фтора и OH-групп при поверхностном фторировании TiO_2 [241].

Например, на основании квантово-химических расчетов было показано, что соотношение фтора замещающего терминальные группы и мостиковый кислород (рис. 8) может вызывать изменения ориентации водородных связей воды и при оптимальной пропорции способствует окислению воды дырками [241].

1.4 Заключение к обзору литературы

Проведенный в настоящем обзоре анализ имеющейся информации по различным аспектам фотокаталитических окислительных реакций, представляющих интерес для фотокаталитической очистки воздуха, позволяет сформулировать следующие основные заключения:

1. Поведение гетерогенных фотокаталитических систем в присутствии адсорбированной воды с покрытием около одного монослоя может существенно отличаться от поведения этих систем как при полном отсутствии адсорбированной воды, так и от поведения в условиях многослойного покрытия водой (системы твердый фотокатализатор – жидкость). Особенности фотокаталитического окисления CO на таких фотокатализаторах практически не изучены, несмотря на то, что результаты этих исследований важны для глубокого понимания механизмов фотокаталитического окисления

2. Роль непарамагнитных частиц в фотокаталитическом окислении недооценена по сравнению с частицами, дающими сигнал в ЭПР-спектре и нуждается в уточнении. Темновая и фотоактивность пероксо-частиц на поверхности TiO_2 изучена мало, и практически неизвестно для частично гидратированных фотокатализаторов. Удобными экспериментальными методами для изучения этих структур являются методы колебательной спектроскопии, однако однозначное отнесение наблюдаемых полос затруднительно вследствие многообразия возможных конфигураций пероксо-частиц и частичного перекрытия с полосами других (непероксо структур).

3. Модифицирование TiO_2 фтором является перспективным способом повышения фотокаталитической активности в полном окислении ряда важных загрязнителей воздуха, однако исследования, посвященные изучению активности F/TiO_2 в условиях работы близких к условиям работы коммерческих фотокаталитических очистителей воздуха единичны. Способ

получения, глубина фторирования и соотношение между различными типами фторсодержащих центров имеют ключевое значение для повышения фотокаталитической активности катализатора, однако изучены в значительной степени поверхностно.

Данная работа направлена на восполнение этих пробелов как с точки зрения изучения механизмов фотоокисления на гидратированных фотокатализаторах, так и с точки зрения практического улучшения активности фотокатализаторов для очистки воздуха.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Используемые катализаторы

2.1.1 Коммерческие катализаторы и реактивы

В работе был использован ряд коммерчески доступных катализаторов:

- TiO_2 Hombikat UV-100 (Sachtleben Chemie, 100% анатаз, $S_{\text{БЭТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) использовался как в качестве готового катализатора так и в качестве исходного вещества для получения модифицированных образцов.
- TiO_2 Degussa P25 (Evonik, ~ 80% анатаз, 20% рутил, $S_{\text{БЭТ}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$) обозначение по тексту: **TiO₂-D**
- ZnO (Merck, $S_{\text{БЭТ}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$), обозначение по тексту: **ZnO_I**
- CeO_2 (Rhodia Catalysts & Electronics, France, $S_{\text{БЭТ}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$)

Для получения модифицированных катализаторов и при проведении реакций использовались реактивы:

- нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – хч (Реахим)
- фторид аммония NH_4F – осч (Реахим)
- кислота азотная HNO_3 – хч (Вектон)
- фторид натрия NaF – чда (Реахим)
- сульфат цинка ZnSO_4 – чда (Реахим)
- карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – хч (Вектон)
- пероксид водорода H_2O_2 30% водный раствор (Реахим)

Газы CO и O_2 из баллонов предварительно очищали в вакуумной установке от следов влаги путем вымораживания в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Для каталитических измерений в баллоне приготавливали смесь указанных газов состава 1:1.

2.1.2 Получение катализаторов

Синтез оксида цинка (обозначение по тексту: **ZnO_{II}**). Навеску сульфата цинка растворили в дистиллированной воде и приготовили раствор с концентрацией 1 моль/л. Затем к раствору ZnSO_4 медленно добавили раствор осадителя – карбоната аммония (ч.д.а.) такой же концентрации. Осаждение проводили при температуре 40 °С в течение получаса. В конце процесса осаждения рН раствора равен 7, а мольное соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{ZnSO}_4$ 1.15:1. После добавления необходимого количества карбоната аммония смесь перемешивали при той же температуре ещё в течение 30 мин. Полученный осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой, а затем 1%-ным водным раствором аммиака и этиловым спиртом.

Промытый осадок высушили при комнатной температуре и затем прокалили на воздухе при 350 °С в течение 2 ч. $S_{БЭТ} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$

Образцы Zn^{2+}/TiO_2 , содержащие 1, 5, и 20 масс. % цинка были приготовлены пропиткой TiO_2 водным раствором $Zn(NO_3)_2$. После пропитки образцы высушивали при комнатной температуре 24 ч и далее прогревали в вакууме до температуры 400 °С (4 град/мин). После этого образцы вакуумировали при этой температуре в течение 1 часа, напускали кислород (10 Торр) и выдерживали в нем при температуре 400 °С в течение 1 часа. Затем образцы охлаждали в O_2 до комнатной температуры и вскрывали в атмосфере воздуха.

Образцы F/TiO_2 первого типа, полученные обработкой TiO_2 подкисленным раствором NaF были приготовлены по измененной методике Ким и Чои [205]. Существенным отличием от методики приведенной в этой работе является то, что перед проведением процедуры фторирования TiO_2 не подвергался обжигу при 450 °С, что позволяет сохранить высокими площадь поверхности катализатора и количество ОН-групп, которые могут выступать центрами замещения. Навески по 2 г TiO_2 суспендировали в 60 мл раствора NaF с тремя различными концентрациями 40, 100 и 300 ммоль/л, затем при перемешивании добавляли разбавленную азотную кислоту до достижения $pH = 3$. Для 40, 100 и 300 миллимолярных растворов NaF потребовалось 0,8; 2; и 6 ммоль кислоты или 5; 12 и 37 мл разбавленного (0.6% масс.) раствора кислоты, соответственно. После достижения нужного pH суспензия периодически помешивалась, с последующим отделением маточного раствора декантацией и промыванием осадка дистиллированной водой. После чего суспензия высушивалась при комнатной температуре. Полученные образцы обозначены далее как **F/TiO_2 -XXX**, где XXX – концентрация NaF в ходе приготовления. В главе 5 для образца F/TiO_2 -40 также используется обозначение **$NaF+H^+/TiO_2$** .

Образцы F/TiO_2 второго типа, были получены методом пропитки по влагоемкости навески TiO_2 раствором NH_4F и последующим прокаливанием при 350 °С. Для пропитки 2 г исходного диоксида титана было использовано 2.2 мл раствора, содержащего 110 мг (3.05 ммоль) фторида аммония. После быстрого добавления пропиточного раствора полусухая паста перемешивалась до полного высыхания при комнатной температуре. Затем порошок поместили в сушильный шкаф, где выдерживали при температурах 60 °С – 20 мин; 110 °С – 20 мин; 350 °С – 60 мин. Скорость роста температуры в сушильном шкафу составляла величину 20 °С/мин. Обозначение **NH_4F/TiO_2** .

Перед проведением спектральных и каталитических испытаний с использованием вакуумной установки все образцы прессовали в таблетки и дробили, полученный порошок просеивали через сита, отбирая фракцию с размером зерен $0.3 \div 0.5 \text{ мм}$. Затем образцы (~300 мг)

помещали в кварцевый реактор, снабженный окошками из кварца и CaF_2 для УФ-облучения и измерения ИК-спектров, соответственно.

2.2 Проведение фотокаталитического окисления СО

2.2.1 Вакуумная установка

В данной работе использовали стеклянную вакуумную установку. Принципиальная схема приведена на рисунке 9. Установка позволяет проводить тренировку порошкообразных веществ при температуре до 800°C в вакууме до 10^{-5} Торр, или в атмосфере какого-либо газа.

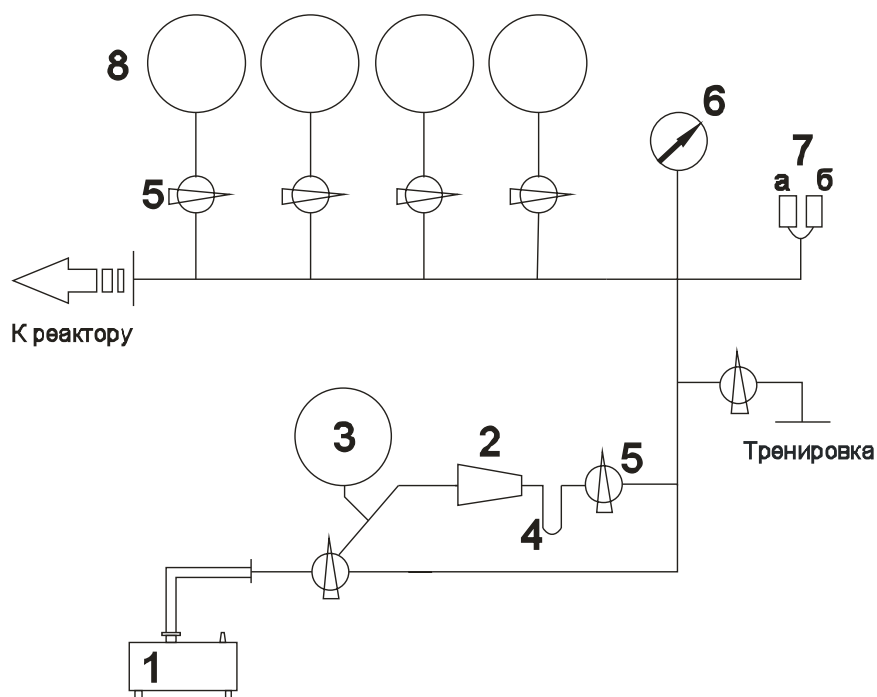


Рисунок 9 – Вакуумная установка для термовакuumной обработки образцов. **1** – форвакуумный насос, **2** – масляный диффузионный насос, **3** – форбаллон, **4** – ловушка, **5** – краны. **6** – манометр. **7** – манометрические преобразователи: ПМТ-2М (а), ПМИ-2 (б), **8** – баллоны с газами.

2.2.2 Реактор-ампула

Проведение реакции осуществлялось в самодельной кварцевой ампуле, с двумя боковыми отростками (рис. 10). Первый отросток был снабжен окошком из CaF_2 для регистрации ИК-спектров диффузного отражения, второй предназначался для УФ-облучения и представлял собой два круглых кварцевых окна, диаметром 2 см и расстоянием между ними 1.5-2 мм. Такая конструкция позволяла облучать тонкий слой образца с двух сторон с помощью дополнительного заднего зеркала.

Для тренировки реактор присоединяли через стеклянный вакуумный кран непосредственно к установке. При проведении реакции измерительная система, реактор

соединялись стеклянным тройником на шлифах, к которому через гибкий шланг подсоединялась вакуумная система.

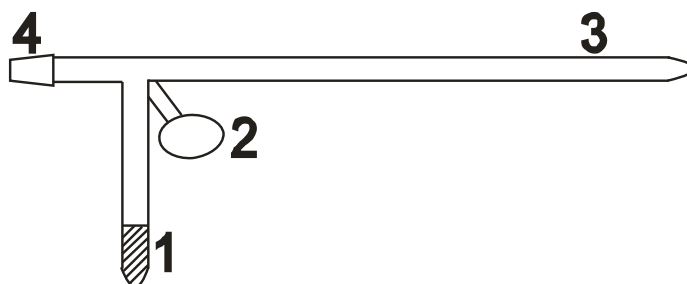


Рисунок 10 – Стеклянно-кварцевая ампула для проведения кинетических и спектроскопических измерений. **1** – Окно из CaF_2 для измерения ИК-спектров диффузного рассеяния, **2** – кварцевое окно для облучения катализатора, **3** – отделение для тренировки, **4** – конусный стеклянный шлиф НШ-10.

2.2.3 Высоковакуумный пост с масс-спектрометром

Для слежения за составом газовой фазы в процессе проведения каталитического эксперимента использовали квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией электронным ударом ExToпг ХТ100(М) (1-100 а.е.м., энергия электронов 70 эВ), снабженный вторичным электронным умножителем (ВЭУ). Высокий вакуум поддерживался турбомолекулярным насосом Pfeiffer Vacuum TMU 071 P, форвакуум 5-10 Торр обеспечивался диафрагменным насосом. Натекание газов из исследуемой системы осуществлялось через кран-дозатор UDV-040 (Pfeiffer Vacuum). Схема высоковакуумного поста представлена на рис. 11. Высоковакуумный пост собирали с использованием запчастей производства Pfeiffer Vacuum, стандарта CF (Conflat) с медными прокладками. Максимальный достижимый вакуум составляет $1.5 \cdot 10^{-8}$ мбар.

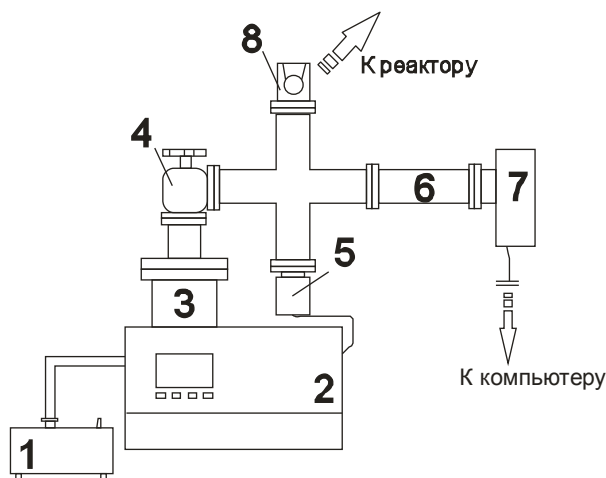


Рисунок 11 – Высоковакуумный пост с масс-спектрометром. **1** – диафрагменный насос, **2** – блок управления постом, **3** – турбомолекулярный насос, **4** – вентиль, **5** – универсальный вакуумметр.

6 – квадрупольный масс-фильтр. 7 – электронный блок управления масс-спектрометром, 8 – натекаТЕЛЬ.

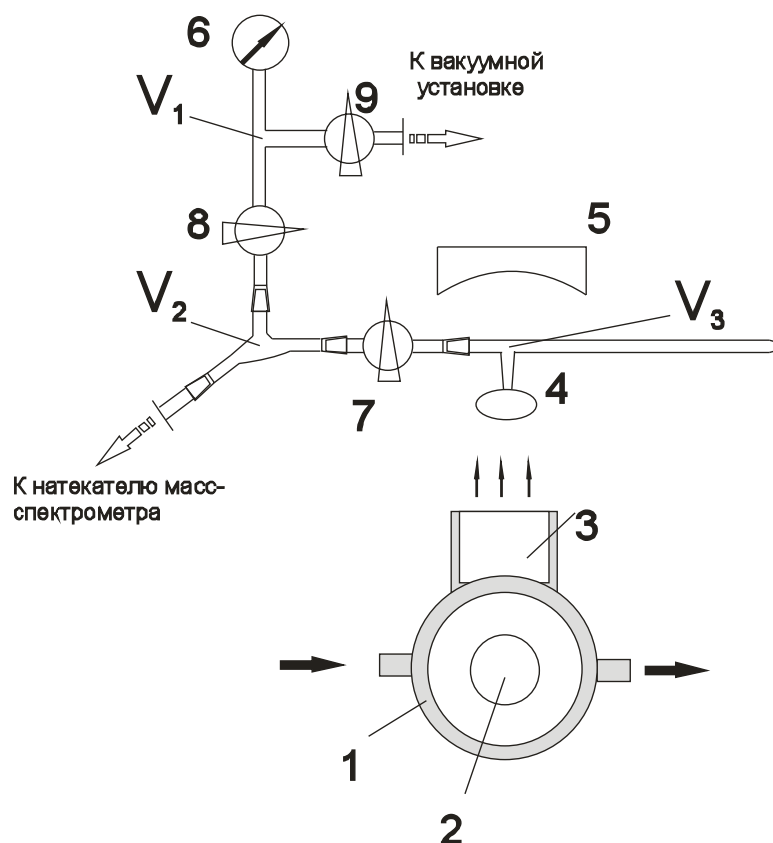


Рисунок 12 – Общая схема каталитического эксперимента. 1 – кожух с охлаждением проточной водой, 2 – горелка лампы ДРЛ-400, 3 – кварцевая призма, заполненная дистиллированной водой, 4 – ампула, 5 – зеркало. 6 – манометр. 7, 8, 9 – краны.

2.2.4 Варьирование количества адсорбированной воды.

Изменение количества адсорбированной воды на поверхности катализаторов осуществляли термовакuumной обработкой образцов в температурном интервале 25-400 °С в течение 30 мин. Степень покрытия водой после такой процедуры обработок контролировали по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения в области $\sim 4900\text{-}5400\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре, которая отвечает составному колебанию адсорбированной воды ($\nu_2 + \nu_3$), т.е. суммы валентного асимметричного ν_3 и деформационного ν_2 колебания (см. раздел 2.4.1.2).

2.2.5 Процедура проведения реакции фотоокисления CO

Реакцию фотокаталитического окисления CO осуществляли при комнатной температуре в замкнутой системе, подсоединенной к вакуумной установке и масс-спектрометру, общий реакционный объем составлял $V_{cat} = 91.7\text{ см}^3$. Для реакции фотокаталитического окисления использовалась газовая смесь CO и O₂ (соотношение 1:1, общее давление 10 мм рт.ст.).

Образцы помещали в пространство между двумя кварцевыми окнами (рис. 10-2) (зазор ~ 1,0 мм) и облучали при комнатной температуре полным светом дуговой ртутной лампы высокого давления ДРЛ-400 (400 Вт) без внешней стеклянной колбы через водяной фильтр. Интенсивность УФ-облучения составляла 75 мВт/см², с основной полосой при 365 нм. Геометрическая («рабочая») площадь облучаемого катализатора (S_w) была равна 4.2 см². Интенсивность УФ-света дуговой ртутной лампы высокого давления ДРЛ-400 (основная полоса 365 нм) у поверхности катализатора была равна 75 мВт/см². Начальные скорости рассчитывались по формуле:

$$W = \frac{\Delta N_{CO}(10\%)}{S_w \cdot \Delta t} \quad (27)$$

где ΔN_{CO} – количество прореагировавших (или адсорбированных) молекул СО в объеме V_{cat} 10% от начального за время Δt (с).

2.2.6 Эксперименты с адсорбированной H_2O_2 и фотосорбированным O_2

Нанесение H_2O_2 проводили путем погружения навески TiO_2 в раствор H_2O_2 , с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре. Затем, навеску помещали в закрытый стеклянный реактор и вакуумировали при 60 °С. Для определения количества нанесенной H_2O_2 таким способом было приготовлено ещё несколько образцов. Общее количество нанесенной H_2O_2 определялось из количества выделившегося газообразного кислорода после разложения H_2O_2 на этом образце при температуре 200 °С. После нормализации к общей площади поверхности взятого образца TiO_2 , поверхностная концентрация нанесенной H_2O_2 $\theta_{H_2O_2}$ оказалась равной 0.26 молекул/нм².

Кроме того, была определена концентрация H_2O_2 в расчете на «рабочую» площадь S_w . Для этого было проведено разложение нанесенной H_2O_2 с помощью УФ-облучения. Кварцевое окно реактора было заполнено образцом TiO_2 с нанесенной H_2O_2 . Затем передняя и задняя поверхности кварцевого окна облучались УФ-светом до тех пор пока давления O_2 перестало изменяться. Количество выделенного кислорода дало концентрацию H_2O_2 для "рабочей области" $\theta_{H_2O_2}(W) = 5.8 \cdot 10^{17}$ молекул/см², при этом количество выделившегося кислорода было ~в 10 раз меньше, чем при термическом разложении. Отношение величин выделившегося кислорода при разных способах хорошо отражает степень освещенности катализатора R_{irr} и в данных экспериментальных условиях составило величину в ~10%.

Фотосорбцию кислорода проводили путем УФ-облучением предварительно вакуумированного при 60 °С образца TiO_2 (или F/ TiO_2 -100) в атмосфере 70 торр O_2 в течение 1 часа. После нормализации на «рабочую» площадь S_w . и на общую площадь поверхности значения концентраций фотосорбированного O_2 на TiO_2 составили $\theta_{O_2}(W) = 7.7 \cdot 10^{17}$

молекул/см² и $\theta_{O_2}(\text{уср}) = 0.032$ молекул/нм², соответственно. Однако, с учетом неполной освещенности катализатора последняя величина теряет физический смысл так как представляет собой величину усредненную для облученного и необлученного катализатора. Поверхностная концентрация фотосорбированного O₂ на освещенной части катализатора была оценена с учетом степени освещенности: $\theta_{O_2} = \frac{\theta_{O_2}(\text{уср})}{R_{irr}} = 0.32$ молекул/нм².

2.3 Проведение фотокаталитического окисления летучих органических соединений

Каталитические эксперименты проводились в герметичном пластиковом боксе, снабженном УФ и ИК-прозрачными стеклами для облучения образца и *in-situ* регистрации ИК-спектров газовой фазы, соответственно. Образцы (200 мг катализатора нанесенных на чашку Петри d =60 мм, S = 28.3 см²) облучались флуоресцентной ртутной лампой ($\lambda_{UVmax} = 365$ нм, $I = 5$ мВт/см²). Перед проведением фотокаталитической реакции влажность воздуха внутри устанавливалась в пределах $37.5 \pm 0.5\%$ относительной влажности при температуре 20.0 ± 0.5 °С. Окисляемые органические вещества (1 мкл) вводились в камеру бокса с помощью микрошприца. Расчетные концентрации ЛОС в боксе лежали в пределах 70-180 ppm (150- для этанола). После установления постоянной концентрации окисляемого субстрата включали УФ-облучение. За изменением концентраций исходных веществ и продуктов реакции следили по ИК-спектрам газовой фазы (разд. 2.4.1.4). Сероводород вводился в камеру бокса газовым шприцом для создания концентрации 20 ppm, его концентрация в ходе окисления определялась электрохимическим датчиком «Астра-М»

2.4 Методы физико-химического анализа

2.4.1 ИК-спектроскопические исследования

2.4.1.1 Методика измерений ИК-спектров диффузного отражения

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали при комнатной температуре с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Nicolet Impact 410 FTIR, снабженного приставкой для измерения спектров диффузного отражения. Схема указанной приставки приведена ниже.

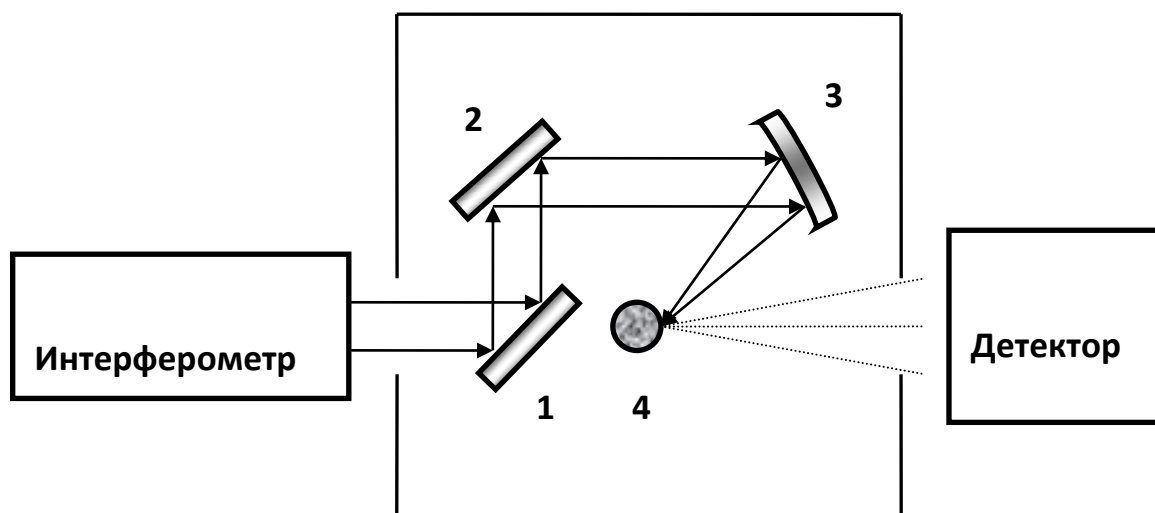


Рисунок 13 – Схема приставки для измерения ИК-спектров диффузного отражения: 1, 2 - плоские зеркала, 3- сферическое зеркало, 4 - исследуемый образец.

Порошок CaF_2 использовали в качестве образца для измерения фонового сигнала («background»). Измерения проводили с разрешением 4 см^{-1} и использованием программного обеспечения OMNIC™ в области $1000\text{-}7000 \text{ см}^{-1}$. Полученные спектры переводили в единицы Кубелки-Мунка в предположении, что отражательная способность при 5000 см^{-1} равна 0.9.

2.4.1.2 Определение количества адсорбированной воды

Поскольку количество адсорбированной воды на поверхности катализатора регулировалось вакуумированием образца при различных температурах, был необходим метод контроля поверхностной концентрации адсорбированной воды. Для этих целей применяют, как правило, ИК-спектральные методы или термогравиметрический анализ [242]. Термогравиметрия является прямым методом анализа, однако в этом случае в получаемых пиках десорбции бывает трудно отличить вклады от физически адсорбированной воды, хемосорбированной воды и различных типов поверхностных ОН-групп. ИК-спектроскопические исследования адсорбции и десорбции воды более экспрессны, предоставляют больше информации об изменениях на поверхности катализатора, хотя и нуждаются зачастую в проведении калибровки. Как правило, изучение проводится в области полосы деформационных (ν_2) колебаний при $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ и в области основных валентных (ν_3) колебаний адсорбированной воды – широкой полосе вблизи 3600 см^{-1} . Однако и в этом случае могут возникать определенные проблемы. Действительно, в области деформационных колебаний воды могут также проявляться полосы от различных карбонатных структур на поверхности оксидов, а в области валентных – полосы от поверхностных ОН-групп водородно-связанных с водой или между собой. По этим причинам вычисление количества адсорбированной воды проводилось по полосе составных колебаний ($\nu_2 + \nu_3$) в области $4600\text{-}5500 \text{ см}^{-1}$. Полосы адсорбированной воды в этой области хорошо идентифицируются в ИК-

спектрах диффузного отражения, в то время как характерные частоты других колебаний лежат в ИК-спектре значительно ниже.

Для соотнесения интенсивности полосы в области $4600\text{-}5500\text{ см}^{-1}$ с количеством адсорбированной воды на TiO_2 использовалось сочетание термогравиметрии и ИКСДО. При анализе масс-спектров отходящих газов примесей не было обнаружено до 500 °C , а значит суммарная потеря веса была обусловлена только удалением адсорбированной воды и связанных ОН групп. Покрытие адсорбированной водой $C(T)$ определяли по потере веса в термогравиметрическом анализе по формуле:

$$C(T) = \frac{(m_T - m_{300}) \cdot N_A / M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{300} \cdot S_{\text{уд}}}$$

где m_T, m_{25}, m_{300} – масса образца при температуре $T, 25$ и 300 °C , соответственно, $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности TiO_2 в $\text{нм}^2/\text{г}$ ($300\text{ м}^2/\text{г} = 3.0 \cdot 10^{20}\text{ нм}^2/\text{г}$). При этом несколько ИК-спектров были зарегистрированы после нагревания образцов до температур $60, 100$ и 150 °C в таком же режиме, как и в случае ТГА. Интегральные интенсивности в области $4600\text{-}5500\text{ см}^{-1}$ в этих ИК-спектрах и рассчитанные покрытия использовались для построения калибровочного графика (рис. 14).

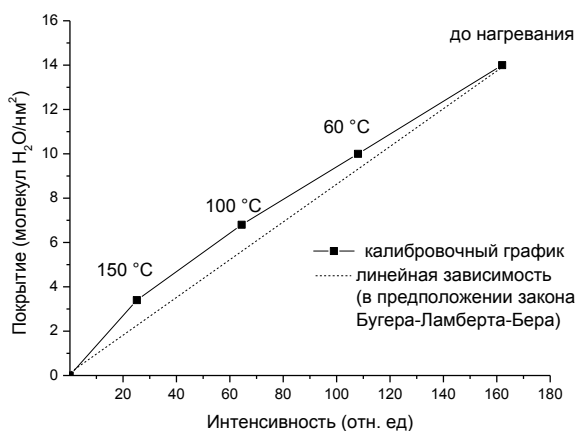


Рисунок 14 – Калибровочный график для определения покрытия адсорбированной водой по интегральной интенсивности полосы в области $4600\text{-}5500\text{ см}^{-1}$ по данным ТГА для TiO_2 .

Использованная калибровка использовалась для вычисления покрытия адсорбированной водой после вакуумирования при различных температурах методом интерполяции. Покрытие в один монослой (ML) адсорбированной воды было принято значение в $8\text{ молекул H}_2\text{O}/\text{нм}^2$ [243]. Следует отметить, что отклонение калибровочного графика от линейной зависимости вероятно связано с частичным удалением ОН-групп при нагревании.

2.4.1.3 Регистрация ИК-спектров катализаторов на просвет

Для исследования катализаторов в низкочастотной области $800\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ применили новый способ регистрации ИК-спектров на просвет, позволяющий легко записывать спектры

образцов при малой плотности нанесения ($\sim 1 \text{ мг/см}^2$) без смешивания со вспомогательными веществами. Использование малых плотностей нанесения (малых толщин) образца позволяет наблюдать за изменениями в области, где существует поглощение решетки оксида. Это особенно важно для диоксида титана, который существенно поглощает уже при 900 см^{-1} , что попадает в характеристичную область пероксидов $800\text{-}900 \text{ см}^{-1}$. Исследуемые образцы наносили из водной суспензии на тонкие Si-пластины, толщиной $\sim 0.4 \text{ мм}$, с поверхностной плотностью образца $\sim 1.3 \text{ мг/см}^2$. После нанесения образцы высушивались при комнатной температуре в токе сухого воздуха. Кремниевая пластина с исследуемым катализатором помещалась в герметичный бокс внутри кюветного отделения ИК-спектрометра (рис. 15), снабженный окнами из KBr для регистрации ИК-спектров и УФ-облучения. Если не указано иное, то спектры регистрировались в воздухе при относительной влажности 30%.

ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре с помощью ИК-спектрометра с фурье-преобразованием Nicolet Protégé 460. Образцы, нанесенные на Si-пластину, использовали для регистрации спектров сравнения. После регистрации спектров сравнения образцы облучали УФ-светом для образования на поверхности промежуточных окислительных частиц. Облучение проводили с помощью УФ-светодиода (NCSU276AT, Nichia, $\lambda = 365 \text{ нм}$, интенсивность УФ-облучения при поверхности 10 мВт/см^2) в течение 45-500 минут. После этого УФ-облучение прекращали и регистрировали ИК-спектры образцов. Спектры с разрешением 4 см^{-1} , обрабатывались с помощью программного пакета OMNIC.

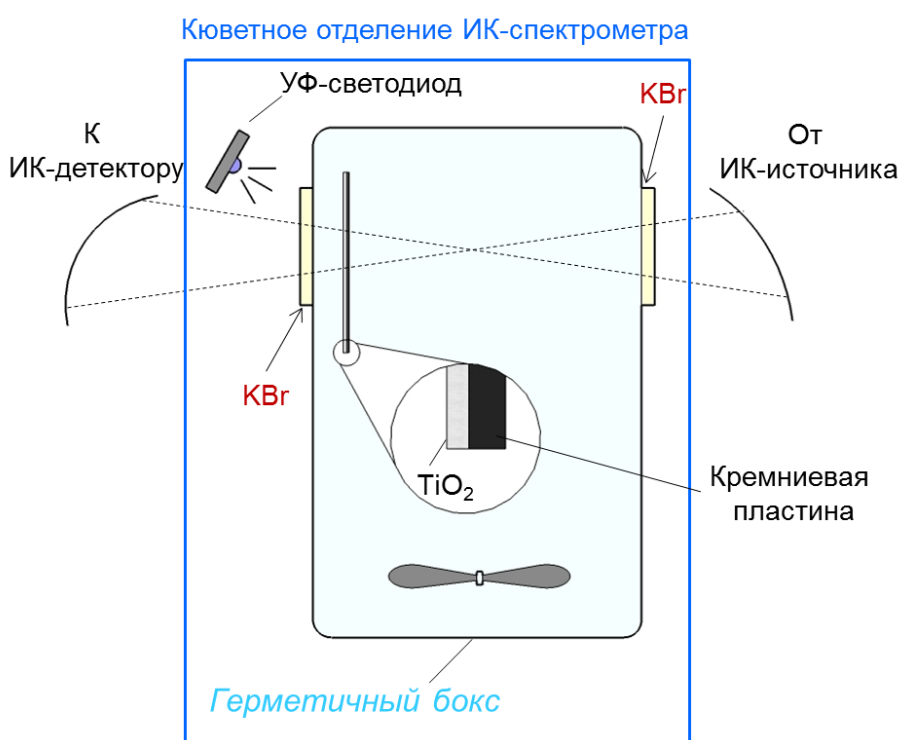


Рисунок 15 – Схема регистрации ИК-спектров на просвет (вид сверху).

2.4.1.4 Анализ газовой фазы с помощью ИК-спектроскопии

Определение концентрации ЛОС и CO₂ в воздухе в процессе их фотокаталитического окисления проводилось по интегрированию характеристических полос соединений в ИК-спектрах в ходе фотокаталитической реакции. Зависимость интенсивности поглощения в ИК-спектре от концентрации поглощающих молекул подчиняется уравнению Бугера-Ламберта-Бера в интегральной форме [244]:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} A(\omega) d\omega = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (28)$$

где $A(\omega)$ – оптическая плотность, ω_1 и ω_2 границы полосы поглощения (см⁻¹), ε – коэффициент экстинкции (л·моль⁻¹·см⁻²), l – длина оптического пути (см), C – концентрация вещества в газовой фазе (моль·л⁻¹).

В данной работе вместо абсолютной концентрации C использовали относительную P (ppm) и коэффициент экстинкции, соответственно, рассчитывали в единицах (ppm⁻¹·см⁻²). Длина оптического пути составляла 16 см. Коэффициенты экстинкции были взяты из работы [245]. В случае ацетальдегида для интегрирования использовалась другая полоса в ИК-спектре, соответственно, коэффициент экстинкции был домножен на коэффициент равный отношению интегральной интенсивности двух полос в ИК-спектре.

Границы полос поглощения, используемые коэффициенты экстинкции представлены в Таблице 4. Так как полосы этанола и муравьиной кислоты частично перекрываются, то при вычислении поглощения муравьиной кислоты из исходного спектра вычитали спектр чистого этанола с таким коэффициентом, чтобы полоса С-Н колебаний этанола, не перекрывающаяся с полосами других соединений имела нулевое поглощение.

Таблица 4 – Границы полос поглощения для интегрирования и коэффициенты экстинкции при определении концентрации соединений в воздухе.

Вещество	Границы полосы поглощения, см ⁻¹		Отнесение	Коэффициент экстинкции, ppm ⁻¹ ·см ⁻²
	ω_1	ω_2		
Этанол	970	1150	$\nu(\text{C-O})$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
Ацетальдегид	2650	2770	$\nu(\text{C(=O)-H}) + \text{рез. Ферми}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
НСООН	1080	1140	$\nu(\text{C-O})$	–
CO ₂	2240	2400	$\nu(\text{C=O})_{\text{антисимм.}}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, по изменению площадей полос поглощения, соответствующих определенному веществу, на ИК спектрах определяли количественный состав газовой смеси в определенный момент времени.

2.4.2 Электронная микроскопия

Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [246]. Перед съемкой порошкообразные образцы помещали из суспензии в изопропанол на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые слоем углерода. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

2.4.3 Термогравиметрический анализ

Потери веса образцов при нагревании в диапазоне температур 25-400 °С контролировали с помощью дериватографа SDT Q-600 (TA Instruments). Скорость нагрева составляла 3 °С мин⁻¹ при скорости расхода сухого воздуха 100 см³·мин⁻¹. Для прямого определения относительного количества адсорбированной воды (как в молекулярной так и в диссоциированной форме). Относительное количество адсорбированной воды C (в молекулах H₂O/нм²) при температуре T рассчитывали по следующей формуле:

$$C(T) = \frac{(m_T - m_{300}) \cdot N_A / M_{H_2O}}{m_{300} \cdot S_{уд}},$$

где m_T, m_{25}, m_{300} – масса образца при температуре $T, 25$ и 300 °С, соответственно, $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности образца в нм²/г.

2.4.4 Низкотемпературная адсорбция азота

Изотермы сорбции-десорбции азота были получены на автоматическом сорбтометре ASAP 2010 (Micromeritics) при температуре жидкого азота. Удельная поверхность катализаторов ($S_{БЭТ}$) рассчитывалась из количества адсорбированного азота в предположении модели БЭТ при относительном давлении азота $(p/p_s) = 0.3$ с помощью программного обеспечения прибора.

ГЛАВА 3 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО

Как было показано в литературном обзоре детальный механизм даже самых простых фотокаталитических реакций остается малоизученным. Особенно справедливо это утверждение для процессов, протекающих на поверхности частично гидратированных фотокатализаторов, так как присутствие небольших количеств адсорбированной воды может оказаться условием, существенно ограничивающим применимость ранее выявленных закономерностей.

В соответствии с известными литературными данными на самом используемом фотокатализаторе – диоксиде титана присутствие адсорбированной воды снижает скорость фотокаталитического окисления СО. Данный результат был объяснен блокированием адсорбированной водой центров адсорбции СО, однако химизм процесса оставался невыясненным. Для прояснения этого вопроса было проведено изучение реакции фотокаталитического окисления СО на образцах содержащих различное количество адсорбированной воды. Путем термовакуумной обработки были получены образцы с различным содержанием адсорбированной воды на поверхности, которые затем испытывали в реакции фотокаталитического окисления СО. За изменениями гидратного и гидроксильного покрова наблюдали с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения. Рассмотрено влияние Zn^{2+} на состав гидроксильного покрова и каталитическую активность допированного цинком TiO_2 . Основные результаты, представленные в данной главе отражены в работах [247–252].

3.1 Фотокаталитическое окисление СО на чистом диоксиде титана

3.1.1 Влияние температуры вакуумирования на степень покрытия адсорбированной водой

На рисунке 16 показаны ИК-спектры диоксида титана после термовакуумных обработок при различных температурах в области составных ($\nu_2 + \nu_3$) колебаний адсорбированной воды. На спектре TiO_2 до вакуумирования (спектр 1) видно широкую несимметричную полосу в диапазоне 4600-5400 cm^{-1} с максимумом при 5155 cm^{-1} и небольшим плечом в более длинноволновой области. Несимметричность этой полосы может быть вызвана неравномерным вкладом от молекул воды, имеющих различное количество водородных связей [253]. По мере увеличения температуры вакуумирования (спектры 2-4) положение максимума смещается в более длинноволновую область, а интегральная интенсивность полосы снижается. Как видно из рисунка 16 нагревание TiO_2 -Н в вакууме до температуры 250 °С приводит к уменьшению интенсивности этой полосы и почти полному исчезновению, при 300 °С. Таким образом, эта температура соответствует полному удалению адсорбированной воды с поверхности TiO_2 .

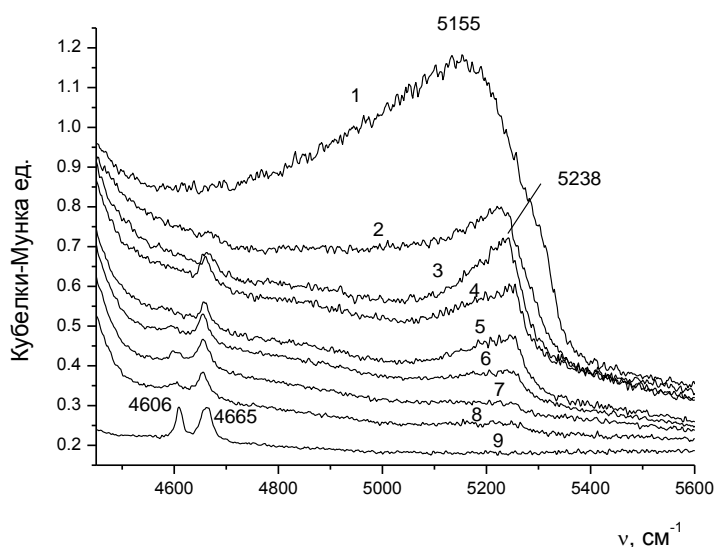


Рисунок 16 – Спектры ИКСДО $\text{TiO}_2\text{-H}$ (Hombikat UV-100, 100% анатаз) в области составных ($\nu_2 + \nu_3$) полос H_2O до (1) и после нагревания в вакууме при температуре: 50 (2), 100 (3), 125 (4), 150 (5), 200 (6), 250 (7), 300 (8) и 400 °C (9).

С ростом температуры также появляются, две новые полосы при 4606 и 4665 cm^{-1} (спектры 4-9 на рисунке 16). Принимая во внимание, что положение полос деформационных колебаний ОН-групп TiO_2 лежат значительно ниже, чем у воды [254; 255] полосы при 4606 и 4665 cm^{-1} можно отнести к сумме валентных и деформационных колебаний изолированных групп Ti-OH . Интенсивность полос увеличивается с ростом температуры за счет высвобождения групп Ti-OH , связанных с адсорбированной водой водородными связями.

Сопоставление результатов ИК-спектроскопических измерений адсорбированной воды в области 4600-5400 cm^{-1} с данными термогравиметрии (см. экспериментальную часть) позволило получить данные о покрытии адсорбированной водой диоксида титана после вакуумирования при различных температурах. Ниже представлены результаты каталитических испытаний этих образцов в фотокаталитическом окислении CO .

3.1.2 Влияние адсорбированной воды на скорость фотоокисления CO на TiO_2

Образцы TiO_2 , содержащие различное количество адсорбированной воды были испытаны в реакции фотокаталитического окисления CO . На рисунке 17 представлены результаты этих испытаний. Видно, что увеличение покрытия адсорбированной водой вначале приводит к увеличению скорости удаления CO , достижению максимума и при дальнейшем увеличении количества адсорбированной воды на поверхности скорость окисления CO падает. Такая картина наблюдается для обоих испытанных образцов диоксида титана, широко используемых на практике: $\text{TiO}_2\text{-H}$ (Hombikat UV-100, 100% анатаз) и $\text{TiO}_2\text{-D}$ (Degussa P25,

70% анатаз, 30% рутил). Каталитическая активность $\text{TiO}_2\text{-H}$ была выше, по сравнению с $\text{TiO}_2\text{-D}$, что согласуется с предыдущими исследованиями [256].

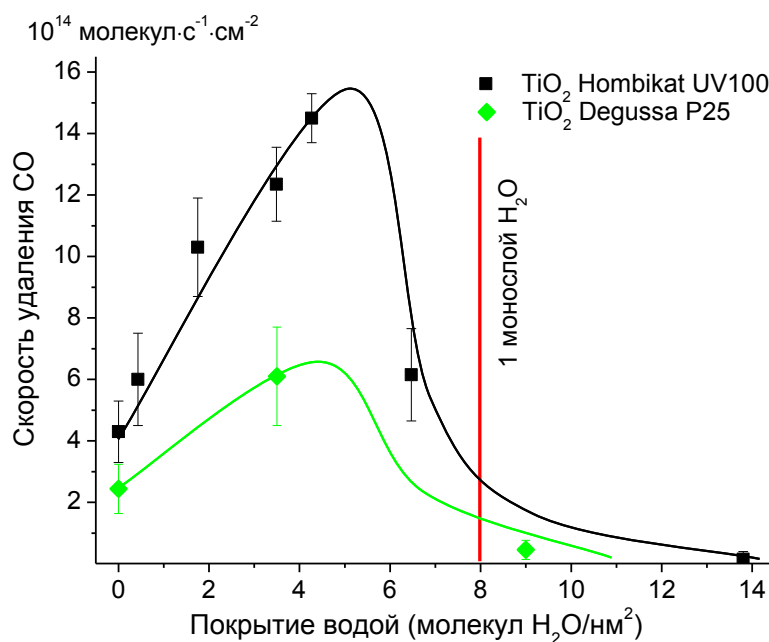


Рисунок 17 – Влияние адсорбированной воды на скорость фотокаталитического окисления СО на TiO_2 .

Удивительно, но зависимость скорости фотокаталитического окисления СО от покрытия водой в диапазоне 0-1 монослоя не монотонна (монослоюму покрытию соответствует усредненная величина в 8 молекул $\text{H}_2\text{O}/\text{нм}^2$ [243]. Увеличение количества адсорбированной воды от нулевого покрытия приводит к прохождению начальной скорости фотокаталитического окисления СО через максимум. Начальная скорость фотокаталитического окисления СО на TiO_2 увеличивается с добавлением адсорбированной воды до ~0.5 монослоя (~4 молекул/нм²), что соответствует вакуумированию образца при 60 °С в наших экспериментальных условиях. Значение начальной скорости фотоокисления СО на этом образце в несколько раз больше, чем на полностью дегидратированном образце TiO_2 , полученном после вакуумирования при 350 °С. Последующее увеличение количества адсорбированной воды (свыше 0.5 монослоя) приводит к снижению скорости окисления СО. Таким образом, максимальная активность TiO_2 в реакции фотокаталитического окисления СО наблюдается при приблизительно полумонослойном покрытии водой.

Ранее считалось, что присутствие воды отравляет активность TiO_2 в фотокаталитическом окислении СО из-за конкурентной адсорбции между H_2O и СО [163; 164]. Действительно, как видно из рисунка 17, когда покрытие водой больше одного монослоя, скорость фотокаталитического окисления СО оказывается пренебрежимо мала по сравнению с образцом без адсорбированной воды. Однако, мы впервые обнаружили, что присутствие

адсорбированной воды может не только понижать скорость фотокаталитического окисления СО, но и увеличивать её.

Необходимо отметить, что начальная скорость фотокаталитического окисления СО определяется только степенью покрытия водой, но не способом достижения такого покрытия. То есть, два образца при одинаковых покрытиях водой: полученный вакуумированием и образец, полученный после вакуумной обработки при 250 °С с последующей адсорбцией воды, показывают одинаковые активности.

3.1.3 Активность TiO_2 , дегидроксилированного при высокой температуре

Согласно некоторым работам [149; 257] только предварительно вакуумированные или восстановленные при высоких температурах образцы демонстрируют заметную активность в фотокаталитическом окислении СО вследствие образования кислородных вакансий. Полагают также, что полностью окисленная/стехиометрическая поверхность TiO_2 при этом инертна в фотокаталитическом окислении СО молекулярным кислородом. Для проверки этих утверждений три разных, полностью дегидратированных образца TiO_2 были испытаны в фотоокислении СО: (I) предварительно вакуумированный при 350 °С, (II), предварительно вакуумированный при 500 °С и (III) предварительно вакуумированный при 500 °С и затем окисленный при 500 °С. Было установлено, что образец предварительно вакуумированный при температуре 350 °С, а не при 500 °С показал самую большую активность. Это вероятно связано с уменьшением площади поверхности образца при термической обработке от 350 м²/г до 100 м²/г для 350 °С и 500 °С, соответственно. Несмотря на то, что образцы, предварительно обработанные в вакууме при 350 °С обладают гораздо большим количеством поверхностных ОН-групп, и должны были бы проявлять меньшую активность [149; 257] наши результаты показали обратное.

Образец, полученный последующей адсорбцией паров воды на образце (I) до определенного покрытия (например, 0.5 монослоя) показывает на 25% меньшую активность в окислении СО по сравнению со свежим образцом TiO_2 , для которого такое же покрытие водой достигнуто вакуумированием при меньших температурах (в данном случае 60 °С). Наиболее вероятно, такое снижение активности вызвано частичным удалением гидроксильных групп в процессе вакуумирования при 350 °С, так как по результатам низкотемпературной адсорбции азота площадь поверхности при такой обработке не изменилась. Этот результат также свидетельствует о том, что ОН-группы играют существенную роль в процессе фотокаталитического окисления СО кислородом.

Никаких существенных различий в активности фотокаталитического окисления СО не наблюдалось для образцов (II) и (III). Этот факт говорит о том, что для исследуемых образцов

диоксида титана использованная температура отжига (500 °С в наших условиях) оказалась или недостаточной для создания необходимой концентрации кислородных вакансий, или же их вклад в фотокаталитическое окисление СО не существенен.

3.1.4 Кинетические особенности фотоокисления СО на TiO_2 при различных покрытиях водой.

Адсорбированная вода влияет не только на начальную скорость удаления СО, но также изменяет кинетику выделения газообразного CO_2 . На рис. 18 показана интенсивность пиков СО, O_2 и CO_2 в масс-спектрах в зависимости от времени облучения на полностью дегидратированном, вакуумированном при 350 °С образце TiO_2 -Н. Процессы удаления СО и выделения CO_2 происходят почти сразу же после начала УФ-облучения. Начальные скорости этих процессов были близки и не изменялись при последовательных повторах реакции.

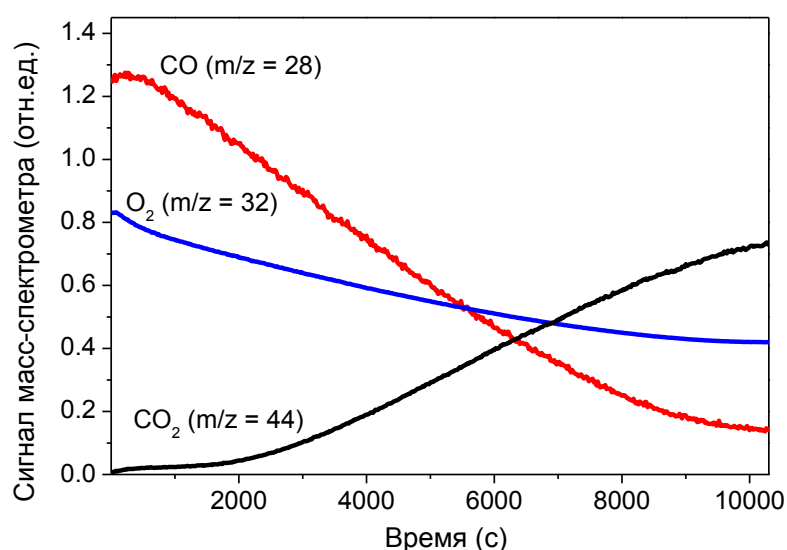


Рисунок 18 – Интенсивность пиков СО, O_2 и CO_2 в масс-спектре в зависимости от времени облучения для полностью дегидратированном образце TiO_2 -Н после вакуумирования при 350 °С.

В отличие от этого результата, в случае фотокаталитического окисления СО на частично гидратированном TiO_2 наблюдалась другая кинетика. На рисунках 19А и 19Б показана зависимость интенсивности пиков СО, O_2 и CO_2 в масс-спектре от времени облучения для первого проведения каталитической реакции и после нескольких повторных циклов на том же образце TiO_2 , соответственно. Было обнаружено, что начальная скорость образования CO_2 была равна нулю при первом проведении реакции, однако, затем, после проведения нескольких циклов реакции CO_2 стал появляться в газовой фазе. После чего, начальная скорость выделения CO_2 вырастала с каждым последующим циклом. Наконец, после проведения ряда последовательных реакций на одном и том же образце начальная скорость образования CO_2 стала равной начальной скорости удаления СО, при этом последняя оставалась неизменной при каждом повторном проведении реакции. Таким образом, в присутствии адсорбированной воды

процесс фотокаталитического окисления CO кислородом проходит через промежуточное состояние, которое было обозначено как "хемосорбированный CO₂" (предположительно карбонаты различной природы).

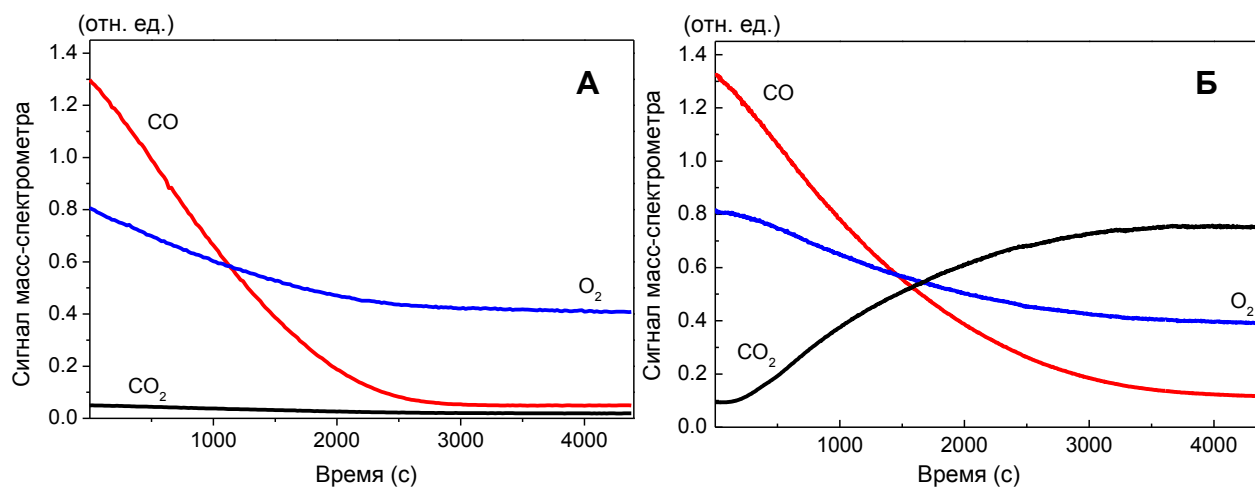


Рисунок 19 – Интенсивность пиков CO, O₂ и CO₂ в масс-спектре в зависимости от времени облучения для частично гидратированного образца TiO₂-Н при первом проведении реакции (А) и после проведения 6 последовательных циклов реакции (Б).

После проведения нескольких последовательных каталитических циклов и последующего хранения образца в вакууме (~60 мин) в замкнутом объеме в масс-спектре не появляется пика CO₂, таким образом, мы пришли к выводу, что "хемосорбированный CO₂", стабилен в вакууме при комнатной температуре. Только повышение температуры TiO₂ до 100 °С приводит к появлению CO₂ в газовой фазе.

Общее количества промежуточного "хемосорбированного CO₂" в зависимости от покрытия поверхности TiO₂ водой измеряли в термодесорбционных экспериментах для нескольких образцов. Каждая точка была получена измерением выделившегося CO₂ после проведения нескольких реакционных циклов фотокаталитического окисления CO до появления CO₂ в газовой фазе. Результаты показывают, что количество термодесорбированного CO₂ зависит от покрытия TiO₂ водой. Эта зависимость, имеющая экстремум, представлена на рис. 20. Обнаруженная зависимость по своей форме похожа на зависимость начальной скорости фотокаталитического окисления CO от покрытия катализатора водой (рис. 17), однако в отличие от последней максимум смещен в сторону меньших покрытий водой. Было установлено, что общее количество полученного CO₂ было в пределах погрешности равно общему количеству фотокаталитически удаленного CO.

Таким образом, представленные результаты показывают, что промежуточными продуктами реакции являются прочно адсорбированные частицы. Мы предполагаем, что поверхностные карбонаты или гидрокарбонаты играют роль "хемосорбированного CO₂",

образующегося в процессе фотокаталитического окисления СО. Подтвердить их образование спектроскопически, к сожалению не удалось, так как присутствие адсорбированной воды вызывает сильное поглощение в области $1000-2000\text{ см}^{-1}$ в спектрах диффузного отражения.

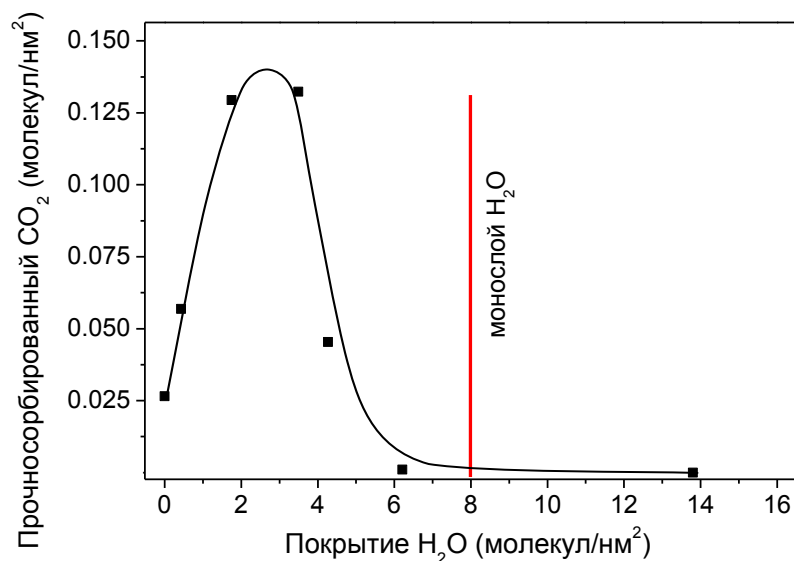


Рисунок 20 – Зависимость количества прочно адсорбированных молекул CO₂, образующихся в процессе фотоокисления СО, до их появления в газовой фазе, от покрытия TiO₂-H водой.

Несмотря на внешнюю схожесть зависимостей скорости фотокаталитического окисления СО (рис. 17) и количества прочно адсорбированного CO₂ от количества адсорбированной воды (рис. 20) автор полагает, что этим эффектам соответствуют разные причины. Во-первых, максимумы для двух кривых смещены друг относительно друга. Во-вторых энергетические барьеры соответствующих процессов: присоединение атома кислорода к СО и десорбция CO₂ сильно отличаются, на что указывает необходимость облучения УФ-светом с одной стороны и стехиометрическая десорбция CO₂ при нагревании образца до 100 °С с другой. Кроме того, в литературе известно сильное влияние воды на адсорбционную емкость TiO₂ по диоксиду углерода [258]. Поэтому, влияние воды на скорость фотокаталитического окисления СО на TiO₂, вероятнее всего связано с природой промежуточных окислительных частиц, возникающих при облучении диоксида титана.

3.1.5 Обсуждение механизма реакции

Очевидно, что полученные результаты демонстрируют эффект увеличения скорости фотоокисления СО на TiO₂ адсорбированной водой при умеренных покрытиях. В контексте известных литературных данных этот результат достаточно необычен. Как было показано в литературном обзоре (см. раздел 1.2.2) в качестве активных частиц, ответственных за фотоокисление СО рассматривались различные фотоактивированные кислородные частицы O₂^{•-}, O^{•-}, O₃^{•-}, O₂²⁻ или (O₃)^{•3-}, образуемые при облучении дегазированной поверхности TiO₂. В

качестве центров, на которых образование активных кислородных частиц происходит наиболее эффективно рассматривались поверхностные кислородные вакансии, образуемые путем отжига поверхности в вакууме в интервале температур 400-900 °С или бомбардировкой Ar^+ . Немногочисленные эксперименты по фотоокислению СО в присутствии паров воды, показали, что H_2O отрицательно влияет на скорость фотокаталитического окисления СО, что хорошо согласуется с утверждением о ключевой роли кислородных вакансий, так как последние залечиваются адсорбированной водой. Однако, увеличение скорости фотоокисления СО на TiO_2 в присутствии небольших количеств адсорбированной воды, обнаруженное в данной работе, говорит об изменении маршрута фотокаталитического окисления СО, в котором присутствие H_2O благотворно сказывается на скорости реакции.

С целью более детального изучения роли воды в фотокаталитическом окислении СО были проведены дополнительные эксперименты. Суть экспериментов заключалась в проведении реакции фотоокисления СО в отсутствие газообразного O_2 и измерении начальной скорости. В этих условиях фотореакционная способность тех или иных окислительных частиц в окислении СО может быть выявлена напрямую. В качестве окислителей рассматривались адсорбированная вода и поверхностные ОН-группы, фотосорбированный кислород и предварительно нанесенный на поверхность TiO_2 пероксид водорода. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 5.

Таблица 5. 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)	Предварительно фотосорбированный O_2	Предварительно адсорбированный H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$	ОН-группы, $\text{O}_{\text{реш}}$
350 °С / поверхность дегидратирована, присутствуют остаточные OH^-	4.3	0.2 (<0.005)	—	—	~0 (~0.2 OH^-) (~10 $\text{O}_{\text{реш}}$)
60 °С / 0.5 монослоя H_2O	14.5	4.5 (0.32)	5.3 (0.26)	0.5 (4.0)	—

Рассмотрение представленных данных позволяет извлечь важную информацию о вкладе различных окислительных частиц в фотокаталитическое окисление СО. Во первых, видно, что

скорость окисления CO адсорбированной водой в отсутствие других окислительных частиц крайне мала (>30 раз) по сравнению со скоростью фотоокисления CO в смеси с O₂, даже при оптимальном (~0.5 монослоя) покрытии адсорбированной водой. Это указывает на то, что общепринятый для органических молекул (однако, оспариваемый) маршрут фотоокисления на TiO₂ через OH-радикалы, образуемые при взаимодействии дырок и воды (OH-групп):



вносит крайне незначительный вклад в общую скорость окисления CO. Во-вторых, практически нулевая скорость окисления CO, на образце, вакуумированном при 350 °C говорит о том, что остаточные OH-группы и решеточный кислород TiO₂ малоактивны в фотокаталитическом окислении CO. Также видно, что предварительное облучение TiO₂ в среде кислорода, сопровождающееся адсорбцией последнего, способствует повышению скорости фотоокисления CO. При этом количество фотосорбированного кислорода приблизительно на порядок выше на образце TiO₂ в присутствии ~0.5 монослоя адсорбированной воды по сравнению с дегидратированным TiO₂.

Интересно рассмотреть полученные результаты в контексте известных литературных данных по влиянию воды на фотокатализ. Ранее было установлено, что в отличие от CO скорость фотокаталитического окисления многих органических веществ имеет экстремальную зависимость от давления воды. Как было рассмотрено в литературном обзоре влияние H₂O на скорость фотокаталитического окисления объясняется преимущественно как результат сложения двух противоположно направленных факторов: 1) вода является конкурентным адсорбентом, препятствующим доступу окисляемых молекул к поверхности и замедляет скорость реакции, 2) вода препятствует дезактивации фотокатализатора вследствие полимеризации полупродуктов, а также является предшественником активного окислителя – OH-радикала (см. раздел 1.2.1.1 литературного обзора), что увеличивает скорость реакции.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что роль воды в фотокаталитическом окислении существенно сложнее и оказывает сильное влияние на механизм этого процесса и заслуживает дополнительного обсуждения. Наблюдаемое увеличение скорости фотокаталитического окисления CO на TiO₂ в присутствии до 0.5 монослоя воды вероятно связано как с увеличением поверхностной концентрации активных окислительных частиц, так и с изменением их типа. Действительно, оказалось, что количество фотосорбированного O₂, который может приводить к различным окислительным частицам выше на образцах TiO₂, содержащих адсорбированную воду (табл. 5). При этом облучение TiO₂ в присутствии адсорбированной воды в среде кислорода практически не приводит к появлению

сигналов в ЭПР-спектре (см. раздел 1.2.1.1. Совокупность этих данных позволяет предположить другие, диамагнитные интермедиаты фотоокисления СО на TiO_2 , которые могут образовываться при УФ-облучении в среде O_2 и присутствии адсорбированной воды, в качестве которых H_2O_2 и пероксокомплексы представляются вероятными кандидатами.

Известно, что облучение слабогидратированного TiO_2 в среде O_2 приводит к образованию, обнаруженных ЭПР-спектроскопией термически нестабильных гидропероксо радикалов HO_2^\bullet [60; 78], из газообразного кислорода, по реакциям:



Их дальнейшее диспропорционирование или восстановление может приводить к образованию H_2O_2 и/или поверхностных пероксо-частиц. Образование гидропероксо- и пероксо-частиц (Ti-O-O-Ti и Ti-O-O-H) на TiO_2 предполагалось в ходе процессов фотовосстановления O_2 в присутствии воды [259; 260], разложения H_2O_2 [96; 261] и фотоокисления воды [101; 114]. Также поверхностные пероксочастицы (обобщенное обозначением O_2^{2-}) на основании косвенных результатов предполагались одними из окислительных частиц на полностью дегидратированной поверхности TiO_2 в реакции фотокаталитического окисления СО при адсорбции O_2 на кислородных вакансиях (раздел 1.2.2). Таким образом, роль воды может заключаться в повышении фотостимулированного образования поверхностных пероксо-частиц и H_2O_2 , по сравнению с образованием O_2^{2-} на дегидратированном TiO_2 , что косвенно подтверждается представленными данными. Возможной причиной этого эффекта является, то, что адсорбированная вода уменьшает барьер образования O_2^{2-} из O_2^- и электрона, который значительно выше барьера реакции $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$ (раздел 1.2.1.3) или предоставляет другой маршрут для этой реакции.

Хорошо известно, что взаимодействие пероксида водорода с диоксидом титана приводит к образованию комплексов желтого цвета, структура которого однозначно не установлена (см. раздел 1.2.1.3. Обычно его относят к гидропероксиду Ti-O-O-H , так как добавление щёлочи приводит к обесцвечиванию, без выделения газообразного O_2 [262]. Окрашивание было хорошо заметно в наших экспериментах на образце TiO_2 с нанесенной H_2O_2 , но нам не удалось обнаружить изменения цвета после фотоадсорбции O_2 на TiO_2 , несмотря на то, что поверхностные концентрации нанесенной H_2O_2 и фотосорбированного O_2 были достаточно близки. В связи с этим мы предполагаем, что при фотосорбции кислорода на TiO_2 в основном образуются пероксочастицы, не дающие окрашивания. Как было рассмотрено в разделе 1.2.1.3, количество пероксо-частиц различной структуры может быть достаточно большим. Анализ литературы дает большое многообразие вероятных пероксо-структур на поверхности, некоторые из которых представлены на рис. 21. Как среди пероксидов (O_2^{2-} , Ti-O-O-Ti), так и

среди гидропероксидов (Ti-O-O-H , OON^-) можно предположить структуры связанные с одним или несколькими ионами Ti^{4+} , при этом в пероксидный фрагмент может входить кислород из газовой фазы и/или кислорода решетки, адсорбированной воды. Можно представить и замещение анионных позиций кислорода O^{2-} пероксидным фрагментом. Некоторые пероксидные структуры были посчитаны методом DFT (табл. 1 и ссылки в ней) Ввиду обилия возможных структур отсутствие желтого окрашивания в ходе фотосорбции кислорода представляется вполне вероятным.

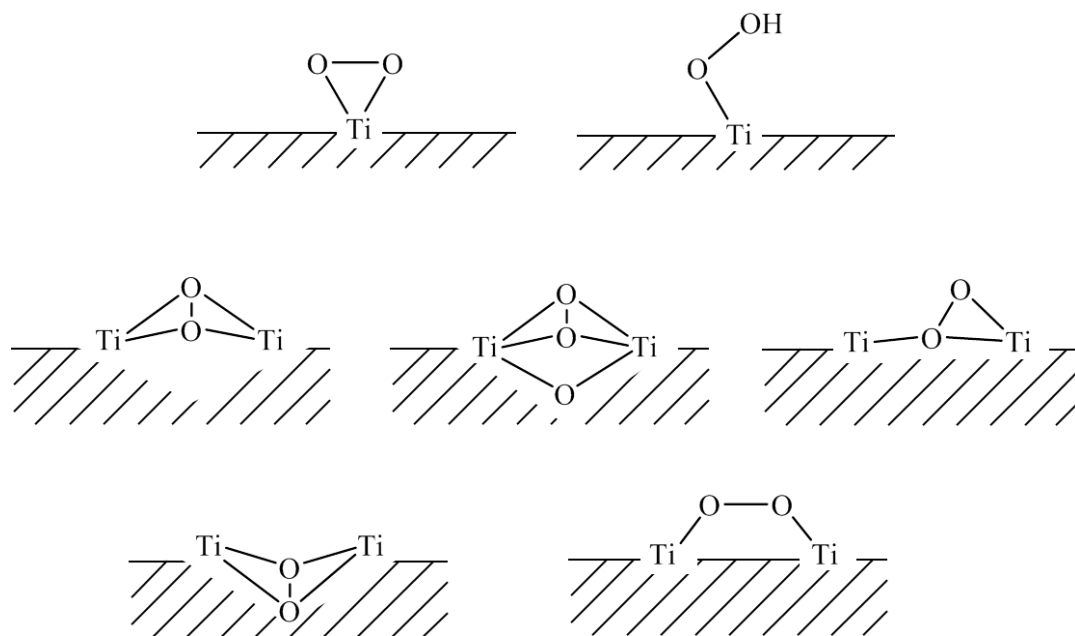


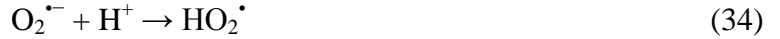
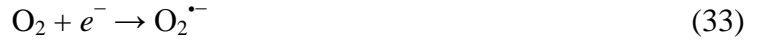
Рисунок 21 – возможные и гипотетические структуры изолированных и мостиковых пероксидных частиц на поверхности TiO_2 .

Полученные результаты позволяют провести обсуждение вклада различных носителей заряда в реакцию фотокаталитического окисления CO . Наши эксперименты показывают, что скорость окисления CO в присутствии фотосорбированного кислорода и адсорбированной воды значительно выше, чем скорость окисления CO в присутствии только адсорбированной воды. Так как влияние адсорбированной воды заметно проявляется только в присутствии фотосорбированного кислорода, который адсорбируется преимущественно в электронно-опосредованном процессе, то можно утверждать, что дырки играют лишь второстепенную роль в реакции окисления CO при умеренных покрытиях TiO_2 водой. Как уже упоминалось пероксочастицы Ti-O-O-Ti и Ti-O-O-H могут быть образованы не только в ходе фотовосстановлением кислорода, но и в процессе окисления воды. Таким образом, дырки и электроны могут образовывать одни и те же промежуточные пероксочастицы, но по различным маршрутам.

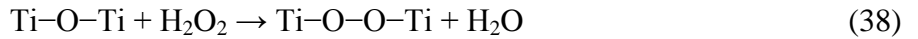
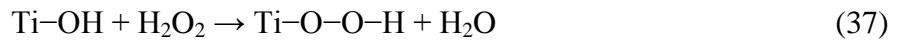
В соответствии с приведенными данными предлагается следующая схема фотокаталитического окисления СО на поверхности гидратированного TiO_2 :

Схема 2. Предлагаемый механизм фотокаталитического окисления СО на поверхности гидратированного TiO_2 :

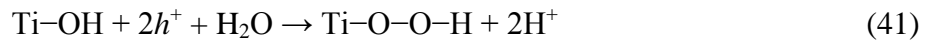
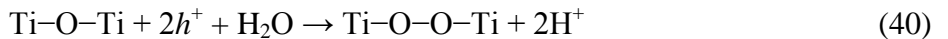
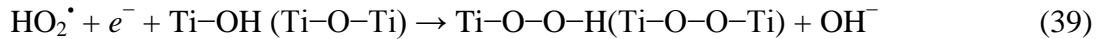
1. Фотоадсорбция кислорода и образование H_2O_2



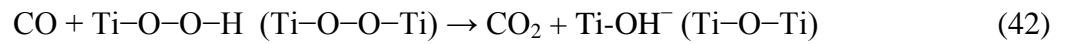
2. Образование Ti-O-O-H и Ti-O-O-Ti через H_2O_2 :



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



4. Взаимодействие с СО:



Данная схема предполагает, в первую очередь, возбуждение катализатора квантом света подходящей энергии с образованием электрон-дырочной пары и последующим быстрым захватом электрона молекулярным кислородом с последовательностью реакций, приводящей к образованию H_2O_2 . Стадии 2 и 3 данной схемы предполагают образование различных пероксочастиц по разным маршрутам. Параллельно с образованием H_2O_2 возможно прямое образование пероксочастиц посредством взаимодействия поверхности оксида с дырками и водой, либо с электронами и HO_2^{\bullet} . Другой альтернативой является взаимодействие накопленной H_2O_2 с поверхностью оксидов (37-38). На конечной стадии предложенной схемы происходит фотостимулированное взаимодействие образованных пероксидных частиц с монооксидом углерода.

3.2 Фотокаталитическое окисление СО на других фотокатализаторах

Необычное влияние адсорбированной воды на кинетику фотокаталитического окисления СО на TiO_2 поднимает вопрос насколько общим может быть это явление в фотокатализе. Для прояснения этого было проведено исследование двух других полупроводниковых фотокатализаторов – ZnO и CeO_2 , близких к TiO_2 по ширине запрещенной зоны, кроме того энергия зон ZnO очень близка (± 0.1 В) к энергии зон анатаза. Согласно литературному обзору

эти оксиды более эффективны в фотополучении пероксида водорода, и, в соответствии с гипотезой, предложенной в предыдущей главе, могут оказаться эффективными при окислении СО в присутствии адсорбированной воды. Так же были исследованы модифицированные цинком образцы $\text{TiO}_2 - \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$. Аналогично диоксиду титана эти катализаторы вакуумировали при различных температурах и затем испытывали в реакции фотоокисления СО, исследуя поверхность методом ИК-спектроскопии.

3.2.1 Характеризация ZnO , CeO_2 и TiO_2 ИК-спектроскопией

На первом этапе были исследованы ZnO и CeO_2 . Для оценки количества адсорбированной воды и прочности её связывания с поверхностью исследуемых образцов были проведены измерения ИК-спектров образцов TiO_2 , CeO_2 и ZnO (рис. 22-24).

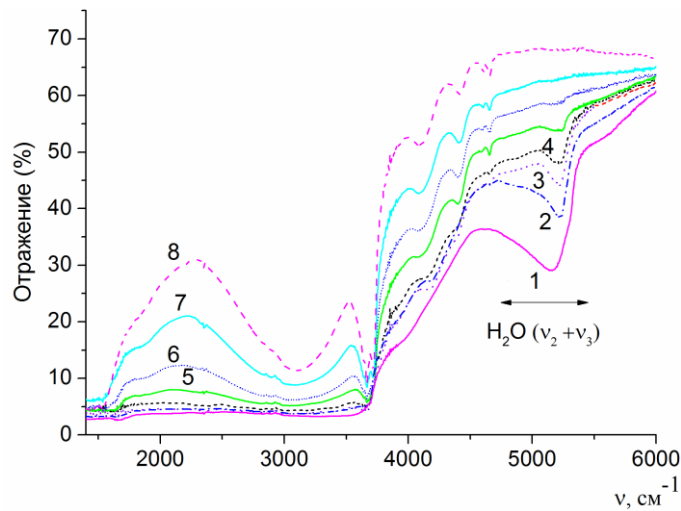


Рисунок 22 – ИК-спектр диффузного отражения TiO_2 до (1) и после вакуумирования при температурах 23 °С (2) , 100 °С (3), 150 °С (4), 200 °С (5), 250 °С (6), 300 °С (7) и 350 °С (8) в течение 30 мин.

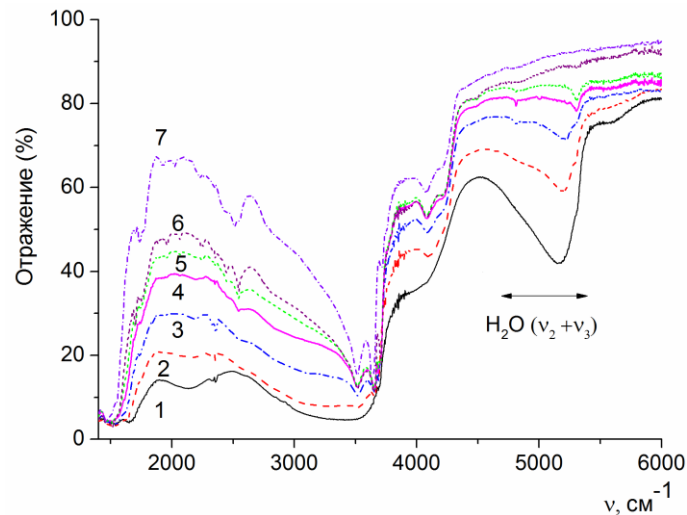


Рисунок 23 – ИК-спектр диффузного отражения CeO₂ до (1) и после вакуумирования при температурах 23 °C (2) , 60 °C (3), 100 °C (4), 150 °C (5), и 200 °C (6) и 250 °C (7) в течение 30 мин.

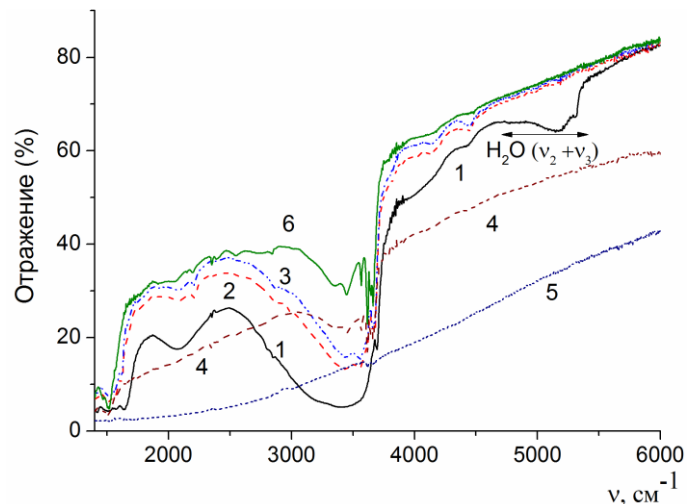


Рисунок 24 – ИК-спектр диффузного отражения ZnO до (1) и после вакуумирования при температурах 23 (2), 60 (3), 275 (4) и 350 °C (5) в течении 30 мин и после последующего окисления в O₂ при 350 °C в течение 1 часа, охлаждения в кислороде до 100 °C и вакуумирования при этой температуре (6).

Представленные спектры образцов до вакуумирования или вакуумированных при низких температурах имеют несколько общих особенностей. Они содержат хорошо разрешенные полосы составных колебаний воды в области $\sim 4600\text{-}5500\text{ см}^{-1}$, имеют сильное поглощение в области деформационных ($\sim 1620\text{ см}^{-1}$) колебаний OH-групп воды, а также существенное поглощение в области водородно-связанных OH-групп $\sim 3000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$. Наиболее сильно полосы в этой области выражены для TiO₂ (спектры 1-4 на рис. 22), приводящие к почти полному поглощению. С ростом температуры вакуумирования поглощение в этой области существенно уменьшается (спектры 5-8 на рис. 22, 1-7 на рис. 23 и 1-3 на рис. 24). Увеличение температуры вакуумирования приводит к проявлению полос индивидуальных OH-групп в

области $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, которые будут обсуждены ниже. На этих же спектрах заметно повышение отражательной способности оксидов в широкой области $2000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$, связанному с удалением с поверхности адсорбированной воды, ОН-групп и других частиц с поверхности TiO_2 и CeO_2 .

Спектральная картина для ZnO (спектры 4-5 на рис. 24) отличается от спектров других оксидов. Повышение температуры отжига ZnO до 350 °C (рис. 24, спектр 5) приводит к резкому увеличению поглощения в широкой области $2000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$ без проявления полос поглощения от ОН-групп или карбонатных структур. После вакуумирования ZnO при 275 °C (рис. 24, спектр 4) наблюдается небольшое поглощение в указанной области спектра, при этом полосы от функциональных групп в спектре хорошо идентифицируются. Окисление ZnO в O_2 при 350 °C , охлаждение в кислороде до 100 °C и вакуумирования при этой же температуре приводит к тому что образец восстанавливает свою отражательную способность с 3% до 30% для волнового числа 2000 см^{-1} (рис. 24, спектр 6). Последовательные циклы вакуумирования при 350 °C и окисления в O_2 приводят к обратимому изменению ИК-спектра (спектры 5 и 6 на рис. 3). Эти результаты отражают, по-видимому, образование и залечивание кислородных вакансий или восстановленных ионов цинка, которые дают дополнительные примесные донорные уровни, находящиеся в запрещенной зоне, переходы с которых могут быть зарегистрированы с помощью ИК-спектроскопии. Несмотря на то, что это явление проявляется лишь при термовакуумной обработке, его природа заслуживает дополнительного обсуждения.

3.2.1.1 Наблюдение за образованием дефектов по данным ИК-спектроскопии

Образование дефектов, в том числе кислородных вакансий изучают преимущественно методами электронной спектроскопии (Оже-спектроскопия, спектроскопия энергетических потерь электрона, РФЭС) а также измерением электропроводности в сопряжении с проявлениями эффекта Холла [263–265]. Однако, в отдельных случаях об образовании кислородных вакансий можно судить и с помощью метода ИК-спектроскопии. Обычно считается, что метод ИК-спектроскопии позволяет наблюдать только полосы, отвечающие поглощению ИК излучения при колебательных движениях молекул. Положение полос поглощения является характеристическим для той или иной функциональной группы в молекуле образца, а наблюдаемые полосы являются достаточно узкими. Однако, в некоторых случаях при регистрации ИК-спектров полупроводников возможно наблюдать и электронные переходы. Таким случаям могут отвечать переходы электронов в зону проводимости с неглубоких (менее 0.1 эВ или 800 см^{-1}) по отношению к этой зоне донорных уровней, которым соответствует поглощение небольших энергий ИК-излучения. В ИК-спектре это будет проявляться в виде значительного поглощения, начиная с 800 см^{-1} и выше.

Например, известно, что восстановление ZnO монооксидом углерода приводит к существенному увеличению общего поглощения в ИК-спектре ZnO в широком диапазоне частот: $500\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, что связывают с образованием кислородных вакансий [266; 267]. Таким образом, резкое увеличение поглощения в ИК-спектре ZnO может служить критерием образования неглубоких донорных уровней при обработках образца. Мы обнаружили, что термовакуумная обработка ZnO при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ также сопровождается резким снижением отражательной способности, что аналогично предыдущим исследованиям свидетельствует об образовании кислородных вакансий и восстановлении образца.

Ввиду значительного подобия электронных структур ZnO и TiO₂ [263; 264] образование кислородных вакансий на TiO₂ также должно сопровождаться значительным поглощением в ИК-области. Согласно полученным результатам, вакуумирование TiO₂ не приводит к таким изменениям даже при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$, лишь при $700\text{ }^\circ\text{C}$ вакуумирование TiO₂ сопровождается появлением широкого поглощения в ИК-спектре TiO₂ с исчезновением отдельных полос, о чем также упоминается в литературе [268]. Эти результаты говорят о значительно меньшей скорости образования кислородных вакансий на диоксиде титана по сравнению с ZnO.

Несмотря на известную способность CeO₂ образовывать кислородные вакансии, в его ИК-спектре CeO₂ мы не наблюдали резкого падения отражательной способности после вакуумирования при $350\text{ - }450\text{ }^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что в оксиде церия примесные уровни расположены более глубоко по отношению к зоне проводимости [269; 270]. Действительно, при восстановлении CeO₂ сильное поглощение появляется не в ИК, а в видимой области [271]. Взаимосвязь между оптическими свойствами и энергетическим положением дефектов в ZnO и CeO₂ проиллюстрирована в схеме на рисунке 25.

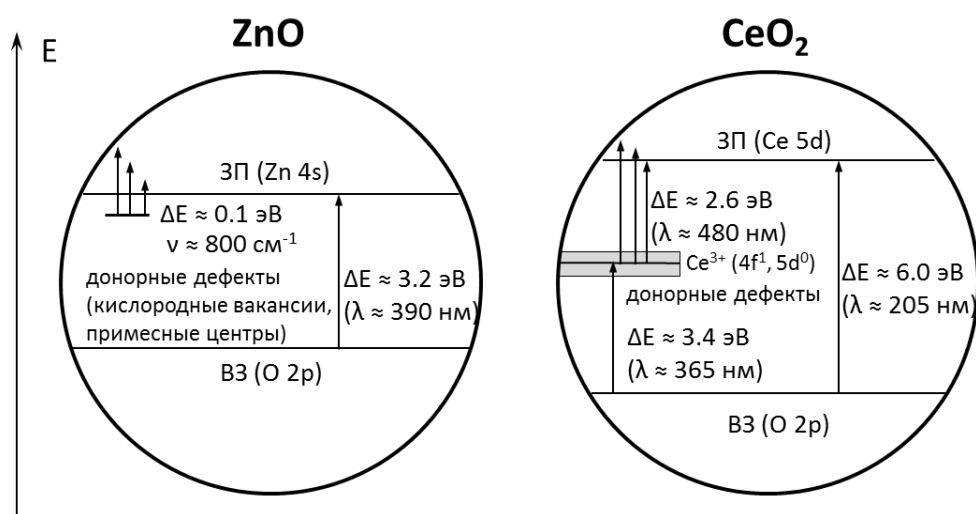


Рисунок 25 – Схема расположения примесных донорных уровней в электронной зонной структуре ZnO и CeO₂.

Схема показывает, что донорные дефекты в оксиде цинка расположены значительно ближе к нижнему краю зоны проводимости (~ 0.1 эВ) [265], чем в оксиде церия (~ 2.6 эВ) [269; 270]. Поэтому восстановительная обработка оксид цинка приводит к поглощению в ИК-области (0.1 эВ ≈ 800 см⁻¹) [248; 266; 267], а CeO₂ – уже в видимой области (2.6 эВ ≈ 21000 см⁻¹ ≈ 480 нм) [269; 271]. Таким образом применение высокочувствительной ИК-спектроскопии диффузного отражения позволило нам установить, что удаление поверхностного кислорода с поверхности ZnO происходит уже в ходе вакуумирования при 350 °С.

3.2.1.2 Количество адсорбированной воды на ZnO, CeO₂ и TiO₂

Из сравнения спектров полупроводниковых оксидов в области 4600-5500 см⁻¹ (спектры 1-4 на рисунках 22-24) видно, что наиболее прочно вода связана с поверхностью TiO₂, а слабее всего – с поверхностью оксида цинка, CeO₂ занимает промежуточное положение. Поскольку оптические свойства различных оксидов могут существенно различаться, то сравнение количества адсорбированной воды на них исключительно по данным ИК-спектроскопии не вполне надежно. Поэтому в дополнение к данным ИК-спектроскопии, был проведен термогравиметрический анализ TiO₂, CeO₂ и ZnO. На рисунке 26 приведены данные о покрытии адсорбированной водой поверхности прогретых при различных температурах катализаторов, полученные из интегральной интенсивности полосы адсорбированной воды (4600-5400 см⁻¹) и термогравиметрического анализа.

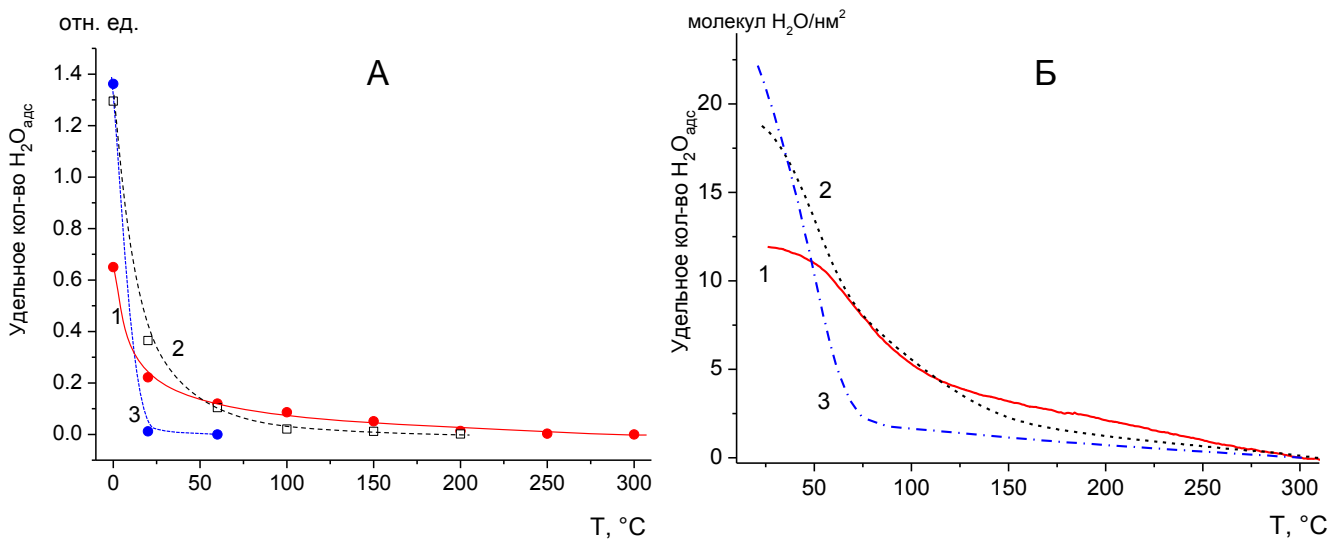


Рисунок 26 – Относительное количество адсорбированной воды на TiO₂ (1), CeO₂ (2) и ZnO (3), рассчитанное по данным ИК-спектроскопии (А) и термогравиметрии (Б).

Общая картина и характер изменений хорошо согласуются для двух методов. Как видно из рисунка 26, несмотря на то, что адсорбированная вода удерживается на TiO₂ прочнее всего и полностью удаляется лишь при 300 °С, в исходном состоянии на CeO₂ и ZnO воды адсорбировано больше, чем на TiO₂. При этом на ZnO адсорбированная вода очень слабо

связана и практически полностью удаляется вакуумированием без нагревания. Различия между результатами, полученными с помощью двух методов объясняются в основном тем, что потеря массы в случае ТГА вызвана десорбцией не только адсорбированной воды, но и ОН-групп, тогда как ИК-спектроскопические результаты (при анализе полосы $4600-5500\text{ см}^{-1}$) регистрируют исключительно потерю недиссоциированной адсорбированной воды.

Таким образом, слабые центры, адсорбирующие воду, присутствуют на поверхности CeO_2 и ZnO в большей концентрации, чем на поверхности TiO_2 . К слабым центрам мы относим такие, с которых вода десорбируется вакуумированием при температурах ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время на TiO_2 присутствуют как слабые, так и более сильные центры адсорбции воды.

3.2.1.3 Термостабильность поверхностных ОН-групп ZnO , CeO_2 и TiO_2

Различные ОН-группы на поверхности оксида могут с разной силой удерживать молекулы воды. Для того чтобы определить силу связывания с водой различных ОН-групп, а также их термическую стабильность, был проведен анализ ИК-спектров в области ОН-групп после удаления с поверхности физически адсорбированной воды при дальнейшем прогреве образцов.

На рис. 27 представлены ИК-спектры ZnO в области ОН-групп после вакуумирования при различных температурах. В спектре, измеренном до вакуумирования в условиях атмосферной влажности (кривая 1), присутствует интенсивная широкая полоса с выраженным максимумом при 3400 см^{-1} , отвечающая ОН-группам молекул воды, межмолекулярно связанным между собой и с поверхностными ОН-группами ZnO водородной связью. Вакуумирование при комнатной температуре приводит к исчезновению этой широкой полосы и появлению в спектре двух интенсивных и широких полос при 3555 и 3445 и менее интенсивных и более узких полос с максимумами при 3616 , 3657 и 3676 см^{-1} . Согласно представленным выше данным (рис. 26) при комнатной температуре вода полностью удаляется с поверхности ZnO вакуумированием и, таким образом, оставшиеся полосы могут принадлежать только изолированным или водородно-связанным между собой ОН-группам. Дальнейшее нагревание образца в вакууме до температуры $250\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению интенсивности всех наблюдаемых полос. Наиболее стабильными оказались ОН-группы, которым отвечает полоса при 3616 см^{-1} . Аналогичные полосы в ИК спектрах ZnO наблюдали ранее [272; 273]. Эти узкие полосы были приписаны изолированным мостиковым ОН-группам, тогда как широкие полосы при 3555 и 3445 см^{-1} – водородно-связанным ОН-группам, при этом терминальные ОН-группы на ZnO отсутствуют [272].

В ИК-спектре CeO_2 , измеренном до вакуумирования в условиях атмосферной влажности (рис. 28, кривая 1) также присутствует интенсивная широкая полоса с выраженным

максимумом при 3440 см^{-1} , которой отвечает полоса валентных колебаний адсорбированной воды. После вакуумирования при повышенных температурах эта полоса постепенно исчезает, а в спектре появляются другие полосы.

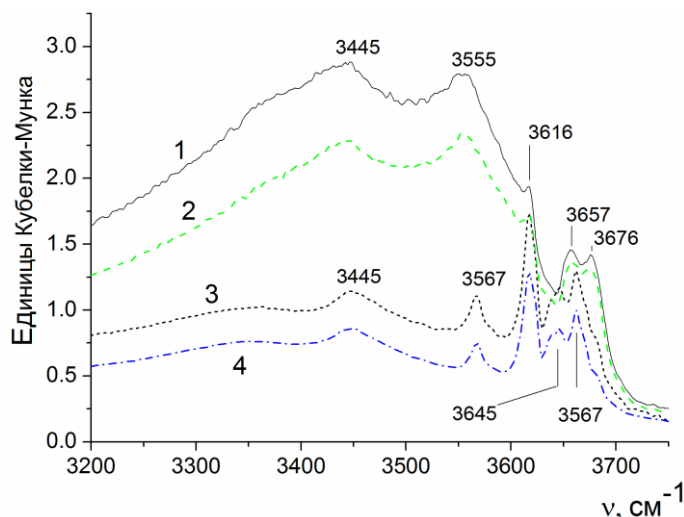


Рисунок 27 – ИК-спектры диффузного отражения ZnO в области ОН-групп после вакуумирования в течение 30 мин при температурах: $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (1), $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (2), $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (3). (4) - после вакуумирования при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующего окисления в O_2 при этой температуре в течении 1 часа, охлаждения в кислороде до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и вакуумирования при этой температуре.

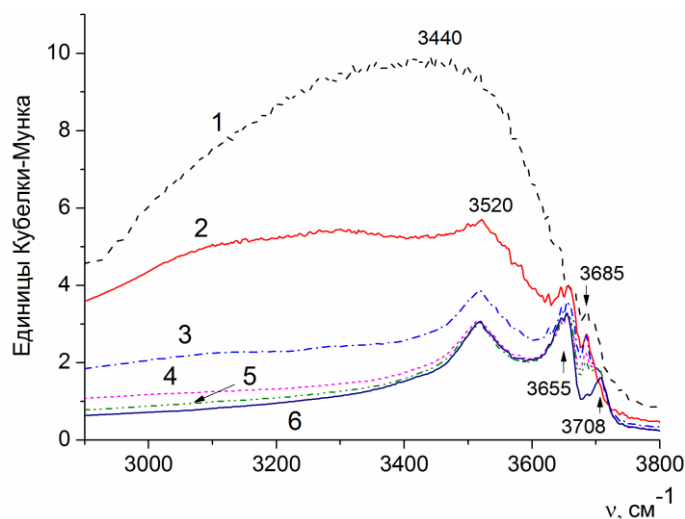


Рисунок 28 – ИК-спектр диффузного отражения CeO_2 в области ОН-групп до (1) и после вакуумирования в течение 30 мин при температурах $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (2), $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (3), $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (4), $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (5), и $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (6).

После вакуумирования при комнатной температуре в спектре CeO_2 так же, как и в спектре ZnO , наблюдается широкая и интенсивная полоса в области ниже 3550 см^{-1} с максимумом при 3520 см^{-1} и более узкие полосы при 3685 и 3655 см^{-1} . Вакуумирование при более высоких температурах приводит к уменьшению интенсивности полос при 3520 см^{-1} и 3685 см^{-1} , при этом интенсивность полосы 3655 см^{-1} изменяется слабо. После вакуумирования

при 250 °C полоса при 3685 см⁻¹ исчезает полностью, а в спектре появляется новая полоса при 3708 см⁻¹. Полоса при 3550 см⁻¹ принадлежит водородно-связанным ОН-группам, а остальные более узкие полосы – к изолированным ОН-группам, связанным с различным числом поверхностных атомов церия [272]. При этом наиболее высокочастотная полоса связана с терминальными ОН-группами. Из анализа спектров СеО₂, зарегистрированных после прогрева в вакууме следует, что ОН-группы, которым отвечает полоса 3685 см⁻¹ термически наименее, а терминальные ОН-группы (полоса при 3708 см⁻¹) наиболее стабильны и прочнее связывают воду.

ИК-спектры TiO₂, в области ОН-групп, полученные после термовакуумных обработок, представлены на рис. 29. В исходном спектре TiO₂ наблюдается сильное поглощение в области 3700-2600 см⁻¹ без выраженного максимума, который характерен для спектров ZnO и СеО₂. В процессе дегидратации нагреванием в вакууме до температуры 350 °C широкая полоса, отвечающая ОН-группам TiO₂ водородно-связанным с водой, постепенно исчезает, при этом в спектре появляется ряд новых полос при 3638, 3670 и 3716 см⁻¹ (рис. 29, спектры 2-6). Спектр, представленный на рис. 29 (кривая 6), получен после вакуумирования при 350 °C, когда вода полностью десорбирована с поверхности оксида, и содержит только полосы изолированных ОН-групп TiO₂. В спектре можно выделить две основных хорошо разрешенных полосы поглощения с максимумами при 3670 и 3715 см⁻¹ и полосу, наблюдаемую в виде широкого плеча с максимумом при 3638 см⁻¹. Эти полосы колебаний являются характеристическими для TiO₂ со структурой анатаза, а положение максимумов обусловлено различной координацией поверхностных ОН-групп [274]. Высокочастотную полосу поглощения при 3715 см⁻¹ на TiO₂ относят к терминальным ОН-группам, а полосу 3670 см⁻¹ – к мостиковым [272].

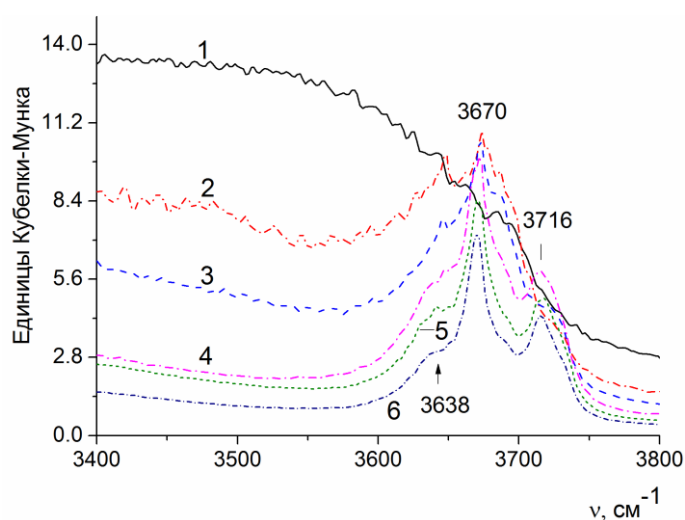
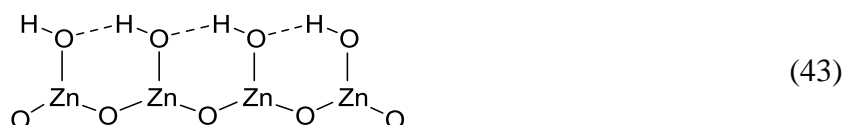


Рисунок 29 – ИК-спектры диффузного отражения TiO₂ в области ОН-групп до (1) и после вакуумирования при температурах 100 °C (2), 150 °C (3), 250 °C (4), 300 °C (5) и 350 °C (6).

Из рисунка 29 видно, что полосы при 3670 и 3638 см^{-1} появляются уже после вакуумирования образца при 100 $^{\circ}\text{C}$. Полоса же, связанная с терминальными ОН-группами при 3715 см^{-1} появляется только после вакуумирования при 250 $^{\circ}\text{C}$. Таким образом следует, что терминальные ОН-группы сильнее координируют адсорбированную воду благодаря водородной связи.

Из анализа спектров в области ОН-групп для всех исследованных оксидов (рис. 27-29), а также данных по термодесорбции воды (рис. 26) можно сделать ряд выводов. Во-первых, наиболее прочно с водой связаны терминальные ОН-группы. На поверхности ZnO такие ОН-группы отсутствуют. Таким образом, отсутствие терминальных ОН-групп может быть одной из причин более слабой связи адсорбированной воды с поверхностью ZnO, что наблюдалось в наших экспериментах по термодесорбции воды на этом оксиде (рис. 26, кривая 3). Еще одно отличие ИК спектров ZnO и CeO_2 от ИК-спектров TiO_2 – это наличие полос, отвечающих водородно-связанным ОН-группам, отсутствующих в спектрах TiO_2 . Было сделано предположение [275], что поверхностные гидроксильные группы ZnO плотно упакованы и образуют водородные связи между собой:



Действительно, позднее было показано, что вода может диссоциировать на поверхности ZnO в первом адсорбционном слое и дополнительные молекулы воды адсорбируются на этих гидроксильных группах путем образования водородных связей [276; 277]. Взаимодействие воды с однородными и упорядоченными слоями поверхностных гидроксильных групп, связанных друг с другом посредством водородных связей, может приводить к двумерной конденсации воды при высоком относительном давлении, благодаря латеральному взаимодействию физически адсорбированных молекул [275]. При этом образуются достаточно упорядоченные моно- и бислои [278]. Температуры десорбции воды с таких слоев достаточно низкие и составляют порядка 170 К [278].

Наличие на поверхности ZnO (и, вероятно, CeO_2) водородно-связанных и структурированных гидроксильных групп приводит к повышению количества адсорбированной воды за счет высокой структурированности последующих слоев при контакте с такими гидроксильными группами. Молекулы воды в таких моно- и бислоях связаны с поверхностью водородной связью слабее, чем на изолированных ОН-группах, где вода может связываться с поверхностью в том числе и льюисовскими центрами. Это объясняет полученные нами результаты, согласно которым ZnO и CeO_2 содержат большее количество адсорбированной воды, чем TiO_2 , хотя эта вода слабее связана с поверхностью оксидов.

3.2.2 Характеризация Zn^{2+}/TiO_2 ИК-спектроскопией

3.2.2.1 Количество адсорбированной воды на Zn^{2+}/TiO_2

Обратимся к результатам, полученным для образцов TiO_2 , допированных цинком. Проводя допирование TiO_2 цинком мы ожидали изменение состава гидроксильного покрова на модифицированных образцах по сравнению с чистым TiO_2 . Ввиду отсутствия сильных центров адсорбции воды на ZnO можно было надеяться на уменьшение силы центров адсорбции воды на полученных образцах Zn^{2+}/TiO_2 . Кроме того, в присутствии ионов Zn^{2+} можно ожидать повышения скорости фотообразования H_2O_2 , что могло бы способствовать и увеличению скорости реакции на модифицированных образцах. Частично эти ожидания, действительно, оправдались.

На рисунке 30А представлены ИК-спектры допированных образцов при различном содержании Zn до вакуумирования. На рисунке 30Б показана зависимость количества адсорбированной воды на этих образцах от температуры вакуумирования (данные получены из интегральной интенсивности полосы $4600-5400\text{ см}^{-1}$). Из рисунка видно, что увеличение концентрации нанесенного цинка приводит к уменьшению температуры десорбции воды до $250\text{ }^\circ\text{C}$ для $1\% Zn^{2+}/TiO_2$, (кривая 2) и до $150\text{ }^\circ\text{C}$ для образца $20\% ZnO/TiO_2$ (кривая 3), что говорит об уменьшении числа сильных центров адсорбции воды с ростом концентрации нанесенного цинка. При этом при низких температурах обработки количество адсорбированной воды на допированных образцах также уменьшается с ростом концентрации нанесенного цинка. Очевидно, допирование диоксида титана цинком не приводит к увеличению числа слабых центров адсорбции воды, характерных для ZnO .

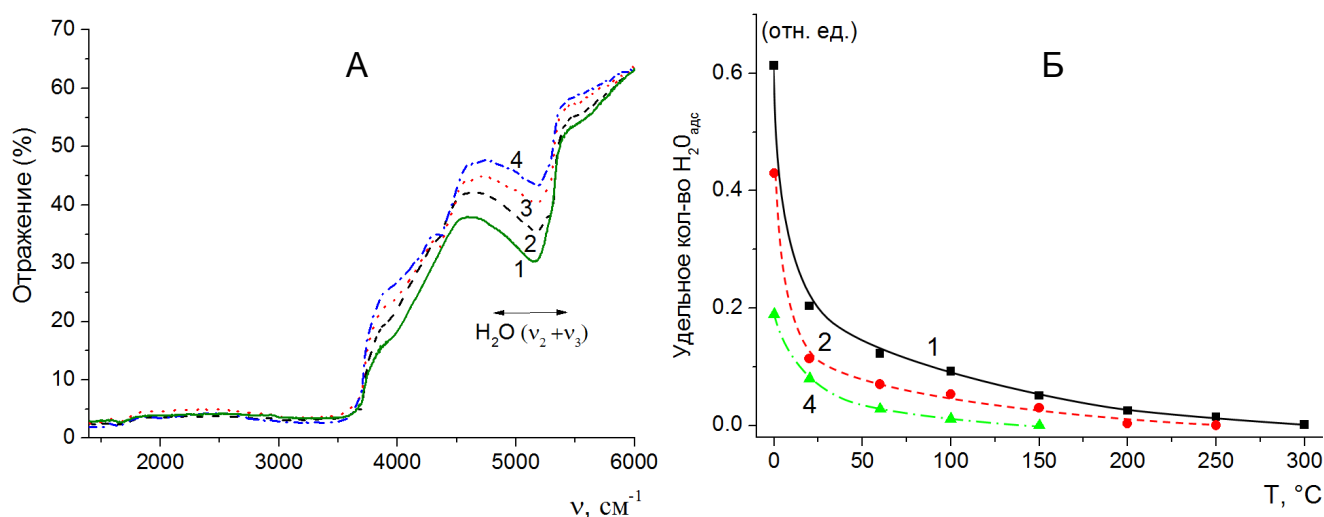
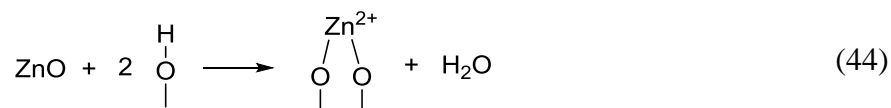


Рисунок 30 – (А) ИК-спектры диффузного отражения до вакуумирования (Б) Относительное количество адсорбированной воды, рассчитанное по площади полосы H_2O ($\nu_2 + \nu_3$) в ИК-спектре и нормированное к площади поверхности образцов: TiO_2 (1), $1\% Zn^{2+}/TiO_2$ (2), $5\% Zn^{2+}/TiO_2$ (3), $20\% Zn^{2+}/TiO_2$ (4).

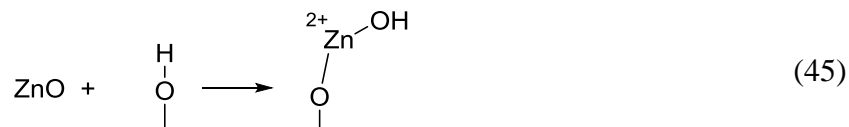
Таким образом, рассмотрение полученных результатов показывает, что модифицирование TiO_2 цинком приводит к гидрофобизации поверхности, величина эффекта растет с увеличением содержания цинка в диапазоне 0.2-20%.

3.2.2.2 ИК-спектры TiO_2 и $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ в области ОН-групп

На рисунке 31 представлены ИК-спектры в области валентных колебаний ОН-групп $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$, после термовакуумной обработки. Как видно из рисунка, при нанесении небольших количеств цинка (спектр 2) происходит небольшое падение интенсивности полосы при 3718 см^{-1} , что говорит о частичном удалении терминальных ОН-групп. При увеличении концентрации нанесенного цинка (спектр 3) помимо почти полного исчезновения полосы 3718 см^{-1} заметным становится падение интенсивности полос при 3671 и 3638 см^{-1} , которые относятся к мостиковым ОН-группам. Наконец, при самой высокой в наших опытах концентрации цинка 20% (спектр 3) все полосы ОН-группы TiO_2 практически полностью исчезают. Исчезновение полос ОН-групп TiO_2 можно объяснить замещением протонов этих групп на ионы цинка с образованием привитых изолированных ионов Zn^{2+} :



или привитых изолированных Zn-OH групп:



Было также обнаружено, что при нанесении цинка на TiO_2 в ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения: полоса с максимумом при 3616 (спектр 4) и полоса в области $\sim 3435 \text{ см}^{-1}$ (спектры 2-4).

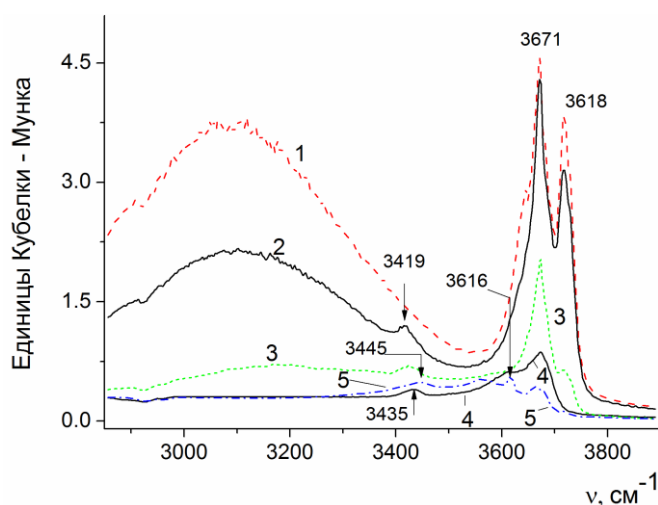


Рисунок 31 – ИК-спектры в области ОН-групп образцов $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ после вакуумирования при 350 °C и содержанием цинка: 0% (1), 1% (2), 5 % (3) и 20% (4) и образца ZnO (5).

Для последней полосы положение ее максимума сдвигается от 3419 для 1% Zn^{2+}/TiO_2 (спектр 2) до 3445 для 20% Zn^{2+}/TiO_2 (спектр 4). Появление этих полос в спектрах Zn^{2+}/TiO_2 обусловлено образованием ОН-групп, связанных с цинком. Действительно, в спектре массивного ZnO присутствуют аналогичные полосы в этой области: 3616 и 3435 cm^{-1} (рис. 27). Первая полоса при 3616 cm^{-1} принадлежит изолированным, а вторая низкочастотная - водородно-связанным ОН-группам [272]:



Из полученных данных следует, что при нанесении цинка с концентрацией до 5% на поверхности TiO_2 преобладают изолированные катионы Zn^{2+} . При этом первоначально происходит замещение цинком терминальных ОН-групп TiO_2 . При увеличении концентрации цинка до 20% начинает расти доля массивных оксидных кластеров ZnO, при этом доля водородно-связанных ОН-групп, связанных с катионами цинка уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности соответствующей им полосы. Также растет доля изолированных ОН-групп Zn-OH, находящихся, по-видимому, на поверхности частичек оксида цинка.

Таким образом, при допировании цинком прежде всего происходит замещение терминальных ОН-групп TiO_2 , которые, как было показано выше, наиболее прочно удерживают воду. Появление при более высоких концентрациях нанесенного цинка оксидных частичек ZnO на поверхности TiO_2 , которые намного слабее удерживают воду, чем TiO_2 , приводит к уменьшению общего количества воды на поверхности модифицированных образцов Zn^{2+}/TiO_2 и способствует гидрофобизации поверхности оксида титана, что объясняет уменьшение количества адсорбированной воды на таких образцах (рис. 30).

3.2.3 Фотоокисление CO на ZnO и CeO₂

Фотокаталитическое окисление CO на ZnO, CeO₂ изучалось с помощью масс-спектрометрии аналогично тому как это было сделано для TiO_2 в разделе 3.1.4. Типовые кинетические кривые CO, O₂ и CO₂ в ходе фотокаталитического окисления CO на ZnO и CeO₂ в условиях частичного покрытия водой или на полностью дегидратированных образцах приведены на рис. 32. Уже при беглом рассмотрении представленных данных обращают на себя внимание две особенности. Во-первых, в отличие от TiO_2 , на образцах ZnO и CeO₂,

обработанных при более высокой температуре (350 °С) скорость фотокаталитического окисления СО выше, чем на образцах, обработанных при низкой температуре (60 °С) и содержащих остаточные количества воды и ОН-групп. Во-вторых, присутствие адсорбированной воды и ОН-групп слабо влияет на характер выделения CO_2 в газовую фазу: CO_2 появляется в газовой фазе практически одновременно с удалением СО и O_2 как на гидратированных образцах ZnO и CeO_2 , так и на дегидратированных. Эти наблюдения косвенно указывают на отличия между механизмами фотоокисления СО на TiO_2 и ZnO , CeO_2 .

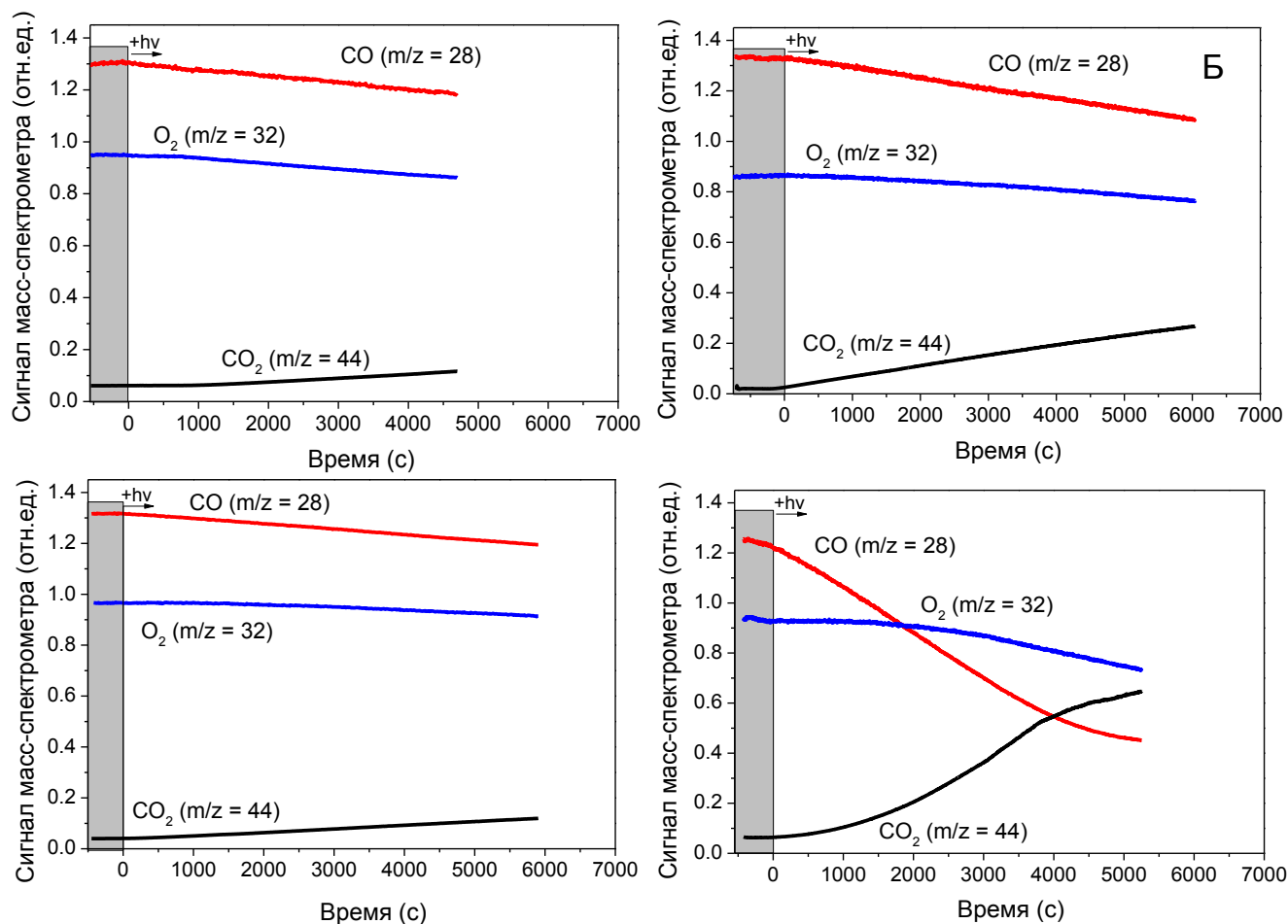


Рисунок – 32 Примеры кинетических кривых СО, O_2 и CO_2 в ходе фотокаталитического окисления СО на ZnO (А,Б) и CeO_2 (В,Г) при разных условиях подготовки. А,Б – вакуумирование при 60 °С, В, Г – вакуумирование при 350 °С.

На рис. 33 представлен график зависимости начальной скорости фотокаталитического окисления СО от температуры вакуумирования на различных фотокатализаторах. О содержании воды и гидроксильных групп на поверхности катализаторов можно было судить по представленным выше данным ИК-спектральных измерений.

На этом рисунке отчетливо виден различный характер зависимости скорости окисления CO от температуры вакуумирования для разных оксидов. Скорости фотоокисления CO на оксидах ZnO и CeO₂ монотонно возрастают с увеличением температуры вакуумирования. Для TiO₂ же, как указывалось ранее, характерна экстремальная зависимость с максимумом для образца, вакуумированного при 60 °С. Также видно, что в области температур выше 350 °С образцы обладают различной чувствительностью к атмосфере, в которой проводится охлаждение. В случае ZnO и CeO₂ скорость фотокаталитического окисления CO падает, если охлаждение проводить в кислороде и остается неизменной в случае TiO₂.

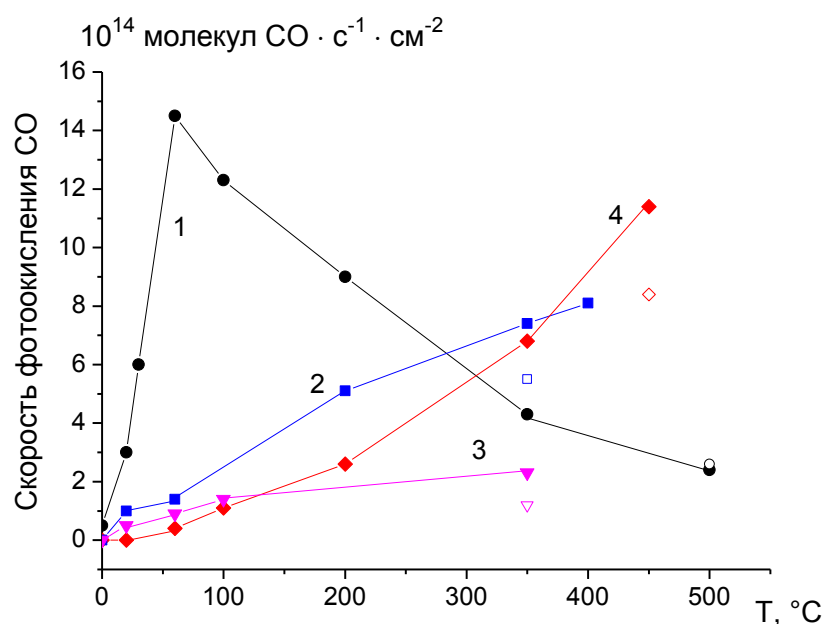


Рисунок 33 – Скорость фотоокисления CO на TiO₂ – 1, ZnO_I – 2, ZnO_{II} – 3, CeO₂ – 4 в зависимости от температуры (T) предварительного вакуумирования (заполненные маркеры). Незаполненные маркеры соответствуют образцам, охлажденным в кислороде.

Характер температурной зависимости скорости фотоокисления CO на полупроводниковых ZnO и CeO₂ можно объяснить тем, что высокотемпературная обработка способна вызвать образование дефектов поверхности, в первую очередь, кислородных вакансий. Фотокаталитическое окисление CO на таких дефектных центрах происходит существенно быстрее, чем на бездефектной поверхности [153; 279]. Видно, что присутствие кислорода в процессе охлаждения приводит к снижению активности CeO₂ и ZnO и практически не влияет на активность TiO₂. Очевидно, охлаждение откачанного образца в присутствии кислорода будет сокращать количество кислородных вакансий. Процессы как каталитического, так и фотокаталитического окисления лучше изучены для полностью дегидратированных и дегидроксилированных оксидов, подвергнутых термообработке в условиях вакуума. Как было рассмотрено в литературном обзоре (раздел 1.2.2) основными окислителями CO при

температурах обработки фотокатализаторов 350-500 °С могут быть содержащие только кислород частицы, как $O_2^{\bullet-}$, $O^{\bullet-}$, $O_3^{\bullet-}$, O_2^{2-} или $(O_3)^{3-}$. Полученный ряд активности катализаторов, обработанных при 350-500 °С ($CeO_2 > ZnO_I > ZnO_{II} \approx TiO_2$), вероятно связан с различиями в концентрации и реакционной способности этих частиц на поверхности катализаторов. Важную роль в их образовании на поверхности оксидов CeO_2 [135; 280; 281], ZnO [67; 68; 155] и TiO_2 [48; 149; 153; 158; 282] играют структурные дефекты, в особенности, кислородные вакансии.

Важная роль кислородных вакансий при фотокаталитическом окислении СО на ZnO и CeO_2 подтверждается тем, что их фотокаталитическая активность снижается, если охлаждение после термовакуумной обработки (350-500 °С) проводить в присутствии газообразного кислорода, который залечивает кислородные вакансии. В таких же условиях активность TiO_2 не снижается после охлаждения в кислороде. О легкости образования вакансий на поверхности ZnO при вакуумировании говорят также и данные ИК-спектроскопии, рассмотренные в разделе 3.2.1.1. Таким образом, более высокая активность CeO_2 и ZnO в фотокаталитическом окислении СО по сравнению с TiO_2 в температурном интервале предобработок 350-500 °С вызвана высокой концентрацией кислородных вакансий и, как следствие высокой концентрацией окислительных кислородсодержащих частиц, образующихся на этих вакансиях.

Рост скорости фотокаталитического окисления СО на CeO_2 и ZnO в области низкотемпературных обработок (до 200 °С) можно объяснить следующим образом. В соответствии с моделью Лэнгмюра-Хиншельвуда скорость каталитической реакции окисления СО пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности реагирующими компонентами:

$$r = k \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_{O_2} \quad (47)$$

где r – скорость химической реакции, k – константа, а θ_{CO} и θ_{O_2} – степени заполнения поверхности СО и O_2 , соответственно. Вода, не участвует в реакции окисления СО (разделе 3.2.1.1.), но конкурирует с СО и O_2 за поверхностные адсорбционные центры, что снижает θ_{CO} и θ_{O_2} . Как было установлено (раздел 3.2.1.2) с поверхности ZnO и CeO_2 в диапазоне температур 20-200 °С полностью удаляется адсорбированная вода, освобождая при этом поверхностные центры для адсорбции СО и O_2 увеличивая, таким образом, скорость реакции. Однако, очевидно, что в случае фотокаталитического окисления СО на TiO_2 роль воды сложнее, и как детальнее рассмотрено в разделе 3.1.5, вероятнее всего, связана с образованием поверхностных пероксидных частиц.

Автором не найдено в литературе каких-либо упоминаний о стабилизации под действием УФ-облучения пероксо и гидропероксидных частиц на поверхности CeO_2 и ZnO в присутствии

адсорбированной воды и кислорода. Также, три исследуемых оксида изучались на возможность выделять пероксид водорода при УФ-облучении водных суспензий оксидов [283]. Было показано, что фотокаталитические процессы на частицах оксида цинка приводили к образованию самой высокой концентрации супероксидных радикалов $O_2^{\bullet-}$, и как следствие к большому количеству H_2O_2 , которое образуется вследствие восстановления $O_2^{\bullet-}$. Лишь один из трех исследованных образцов SeO_2 показал слабую активность в процессе образования H_2O_2 , тогда как на двух других образцах SeO_2 , так же как и на образцах TiO_2 появления H_2O_2 в растворе вообще не наблюдалось. Количество образуемой H_2O_2 в растворе под действием УФ-облучения на оксидах определяется двумя процессами - ее образованием и разложением. Образование большего количества перекиси на ZnO связывают не только с высоким квантовым выходом образования перекиси на этом оксиде, но и с относительно низкой скоростью ее фотокаталитического разложения на этом оксиде, по сравнению с TiO_2 [98]. Образующая же на TiO_2 перекись водорода может быстро разлагаться под действием УФ-излучения. Промежуточным состоянием в этом процессе предполагают хемосорбированные, стабильные без УФ света, поверхностные гидропероксо- комплексы $Ti-O-O-H$ [142; 284]. В случае же SeO_2 в литературе нет данных, связана ли наблюдаемая небольшая концентрация H_2O_2 в растворе с низким квантовым выходом её образования или же с быстрым разложением на этом оксиде; и образуются ли при этом поверхностные пероксо-комплексы. Таким образом, можно заключить, что активность исследованных оксидов: TiO_2 , SeO_2 и ZnO в реакции фотокаталитического окисления CO в присутствии адсорбированной воды связана как с адсорбционными свойствами этих фотокатализаторов по отношению к CO , так и с концентрацией и реакционной способностью кислородсодержащих интермедиатов ($O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 , OOH^{\bullet} , O_2^{2-}), изученных лишь в незначительной степени на гидратированных фотокатализаторах.

3.2.4 Фотоокисление CO на Zn^{2+}/TiO_2

Представляло интерес выяснить, можно ли увеличить фотокаталитическую активность TiO_2 в реакции фотоокисления CO в присутствии адсорбированной воды путем допирования ионами цинка. Как было установлено, при допировании происходит замещение OH -групп на поверхности TiO_2 катионами Zn^{2+} (см. разд. 3.2.2.2). Это приводит как к гидрофобизации образцов в атмосферных условиях, так и к уменьшению температуры, при которой физически адсорбированная вода удаляется с поверхности.

В таблице 6 представлены результаты исследований по фотоокислению CO на модифицированных образцах Zn^{2+}/TiO_2 с различным содержанием нанесенного цинка. Как видно из таблицы, после вакуумирования образца 0.2% Zn^{2+}/TiO_2 при комнатной температуре скорость фотоокисления CO на нем резко возрастает по сравнению со скоростью окисления CO

на немодифицированном образце TiO_2 . Для образца $0.2\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ наблюдаются такие же закономерности изменения скорости фотоокисления CO от температуры предобработки, как и для TiO_2 : скорость проходит через максимум, которому соответствует обработка образца при 60°C . При повышении концентрации цинка до $1\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ скорость реакции еще больше повышается по сравнению со скоростью реакции на образце $0.2\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ в условиях вакуумирования при комнатной температуре. Вакуумированный при комнатной температуре $1\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ в три раза превосходит по активности немодифицированный TiO_2 , однако скорость реакции при этом не превышает скорости реакции на чистом TiO_2 при оптимальных условиях (вакуумирование образца при 60°C). При дальнейшем повышении температуры предварительной обработки образца $1\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ максимума в зависимости скорости фотоокисления от температуры вакуумирования не наблюдалось, также как и для образцов с 5% и 20% нанесением цинка. Во всех случаях скорости убывают с увеличением температуры вакуумирования. При одной и той же температурной предобработке скорости фотоокисления уменьшаются с увеличением концентрации цинка.

Таблица 6 – Скорость фотоокисления CO (W) на $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ с различной концентрацией цинка (масс. %) в зависимости от температуры (T) предварительного вакуумирования образцов

$T, ^\circ\text{C}$	$W, 10^{14}$ молекул $\text{CO} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$				
	0%	0.2%	1%	5%	20%
20	4.0	10.0	12.2	9.1	4.9
60	14.5	13.0	10.9	6.6	4.6
150	10.0	6.2	5.9	5.2	4.3
350	4.3	4.3	4.2	4.2	3.9

Таким образом, наиболее высокая скорость фотоокисления CO при наименьшей температуре предварительного вакуумирования (20°C) наблюдается на модифицированных образцах $1\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$. Этот результат может быть объяснен гидрофобизацией поверхности TiO_2 при модифицировании цинком. Максимальная скорость на TiO_2 достигается при покрытии водой, близком к половине монослойного, что достигается вакуумированием при 60°C . Согласно полученным данным (рис. 30), на $1\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ такое же покрытие достигается уже после вакуумирования при 20°C .

Гидрофобизирующее влияние нанесенного цинка связано с удалением с поверхности сильных центров адсорбции воды. Как было показано (раздел 3.2.2.2) при допировании поверхности TiO_2 цинком происходит удаление прежде всего терминальных OH -групп, которые наиболее прочно удерживают адсорбированную воду. Для образца $1\% \text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$

цинком замещаются только терминальные ОН-группы, при более высоких концентрациях – 5 и 20 % начинают замещаться и мостиковые ОН-группы. Согласно некоторым литературным данным[60] мостиковые ОН-группы участвуют в образовании HO_2 -радикала при фотосорбции кислорода, который далее может образовывать поверхностные пероксо-группы. Таким образом, нанесение цинка в невысоких концентрациях приводит к частичной гидрофобизации поверхности при этом не затрагивая центры способные давать пероксо-частицы, благодаря присутствию которых резко повышается активность модифицированных образцов в фотоокислении СО при низкой температуре (20 °С) предварительной обработки. При нанесении более, чем 1% цинка количество адсорбированной воды и мостиковых ОН-групп снижается настолько, что механизм с участием пероксо-частиц в окислении СО перестает играть существенную роль.

3.3 Заключение к главе 3

Обобщая представленные в данной главе данные можно кратко выделить ряд основных результатов. Впервые обнаружено, что начальная скорость фотокаталитического окисления СО на TiO_2 демонстрирует зависимость с максимумом при увеличении покрытия водой от нулевого значения до одного монослоя, при этом максимум скорости фотоокисления СО достигается при ~ 0.5 монослоя адсорбированной воды. При этом на полупроводниковых фотокатализаторах ZnO и CeO_2 с близкими к TiO_2 значениями энергии возбуждения фотокатализа, этого явления не наблюдается. Присутствие адсорбированной H_2O на указанных фотокатализаторах приводит исключительно к снижению скорости фотокаталитического окисления СО, что проявляется в их низкой фотокаталитической активности при низких температурах вакуумирования.

Рассмотрен вклад различных кислородсодержащих окислительных частиц в в фотокаталитическом окислении СО на TiO_2 (H_2O , ОН-группы TiO_2 , решеточный кислород катализатора, фотосорбированный O_2 в отсутствие/присутствии адсорбированной воды, H_2O_2). Сделано предположение, что 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 , предложена соответствующая схема.

Показано, что поверхностное допирование TiO_2 ионами цинка приводит к частичной гидрофобизации поверхности, при этом на поверхности модифицированных образцов уменьшается количество терминальных ОН-групп, которые наиболее прочно удерживают адсорбированную воду. На образцах $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ с содержанием цинка 0.2, 1 и 5% достаточно высокая скорость окисления СО наблюдается уже после удаления адсорбированной воды при комнатной температуре, что потенциально может быть использовано в фотокаталитических устройствах очистки воздуха, предполагающих работу в условиях повышенной температуры (40-70 °С).

ГЛАВА 4 ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОАКТИВАЦИИ КИСЛОРОДА

При обсуждении результатов представленных в предыдущей главе была выдвинута гипотеза об образовании на поверхности фотокатализаторов пероксидных частиц и их дальнейшего участия в окислении адсорбированных молекул. Основанием для этого послужил ряд интересных экспериментальных результатов, обнаруженных при изучении фотокаталитического окисления СО на TiO_2 , косвенно указывающих на важную роль пероксо-частиц в фотокатализе. Как было указано в литературном обзоре интерес к проблеме участия пероксо-структур в фотокатализе в последние годы значительно возрос, что безусловно вызвано важностью решения этого вопроса для общего понимания механизма фотокаталитических процессов. Однако, экспериментальных данных касающихся образования пероксидных частиц в фотокатализе крайне мало, особенно на фотокаталитических системах твердое тело – газ. А данных об участии пероксидных частиц в фотокаталитических реакциях практически. Прямое экспериментальное подтверждение образования/реакций пероксидов на поверхности фотокатализаторов крайне важно для подтверждения предложенной схемы и правильной интерпретации полученных результатов.

В этой связи мы постарались провести сравнительное исследование возможности образования пероксидных частиц на поверхности катализаторов при УФ облучении в присутствии адсорбированной воды и кислорода воздуха и напрямую исследовать их фотокаталитическую активность. Нам известно лишь небольшое число работ, посвященных обнаружению пероксо-структур при УФ-облучении TiO_2 в водной суспензии (раздел 1.2.1.3). Какие-либо подобные работы для ZnO и CeO_2 не были нами найдены в литературе, также как и работы по обнаружению таких частиц на TiO_2 при УФ-облучении на воздухе. Основные результаты, представленные в данной главе отражены в работах [249; 285; 286].

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

ИК-спектры фотокатализаторов в низкочастотной области ($800\text{-}1250\text{ см}^{-1}$, захватывающей область колебаний О-О связи пероксидов), представлены на рисунке 34. Сравнение представленных спектров позволяет увидеть существенные отличия в образовании продуктов фотоактивации кислорода на этих катализаторах.

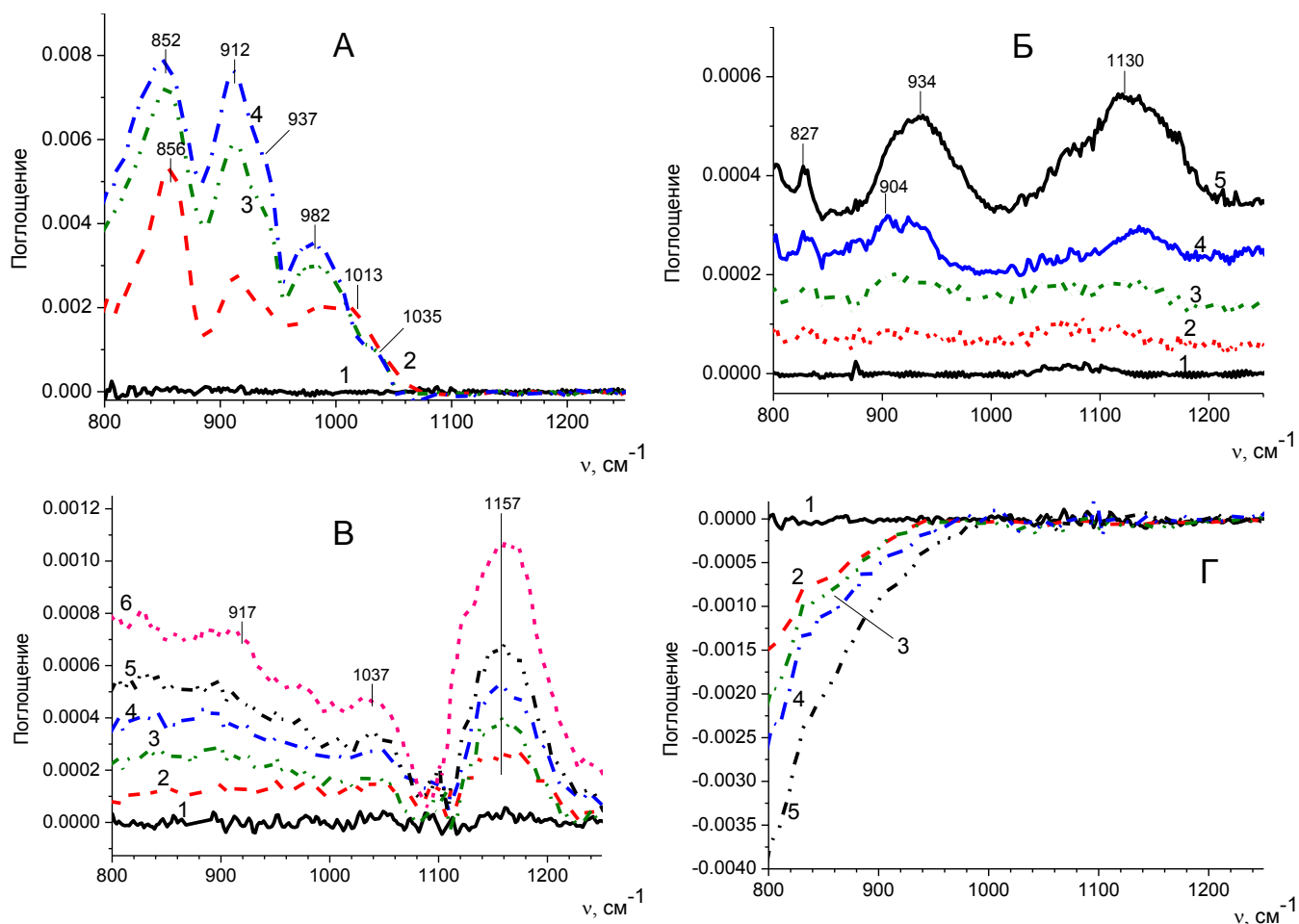


Рисунок 34 – Разностные ИК-спектры TiO₂ (А), ZnO_I (Б), ZnO_{II} (В), CeO₂ (Г) до (1) и после УФ-облучения на воздухе в течение 45(2), 90 (3), 135 (4), 180 (5) и 225 (6) минут.

Как видно из рисунков, при увеличении времени УФ-облучения в ИК-спектрах представленных образцов наблюдаются заметные изменения. Эти изменения говорят о существенном влиянии облучения на состав адсорбированных на поверхности химических соединений. УФ-облучение TiO₂ и ZnO приводит к росту ряда полос в области 800-1200 cm^{-1} , характерной для колебаний O-O связи в пероксидах и O₂⁻, которое, таким образом, можно связать с образованием продуктов фотосорбции кислорода. Отрицательный рост ИК-поглощения в области 800-900 cm^{-1} при УФ-облучении CeO₂ вызван, по-видимому, исчезновением уже присутствующих на поверхности адсорбированных частиц. Некоторые отличия наблюдаются и в характере проявления изменений в ИК-спектре. В случае диоксида титана и оксида церия основные полосы отчетливо проявляются уже после облучения в течение 45 минут, тогда как в случае оксида цинка (рис. 34Б,В) некоторые полосы можно заметить только после индукционного периода (~135 минут), что особенно хорошо заметно для образца ZnO_I.

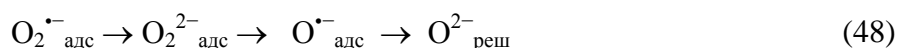
Дальнейшее сравнение ИК-спектров фотокатализаторов показывает, что на поверхности диоксида титана (рис. 34А) заметно образование сильных, хорошо разрешенных полос (852 и

912 см^{-1}) в области 800-900 см^{-1} , характеристичных для О-О колебаний в пероксидах. Эти полосы отсутствуют в спектрах CeO_2 и крайне слабы в спектрах ZnO . Полосы со значениями волновых чисел очень близких к обнаруженным нами наблюдались при облучении водной суспензии анатаза, освобожденной от растворенного кислорода, в присутствии ионов Fe^{3+} (835, 860 и 912 см^{-1}) [114]. Облучение суспензии TiO_2 в воде, обогащенной кислородом, приводит к появлению полос в этой же области (838, 887, 943 см^{-1}) [113]. Полоса 837 см^{-1} наблюдалась в спектре КР титан-силикалита TS-1 при его контакте с пероксидом водорода [134] и была приписана к бидентатному гидропероксиду Ti-OOH (η^2), который, как позднее было доказано этими же авторами [122], является ключевым интермедиатом в окислении пропилена. Расчет предсказывает для пероксидных и супероксидных частиц на TiO_2 частоты 958 и 1194 см^{-1} , соответственно [111]. При этом частоты колебаний пероксидных и супероксидных полос в незначительной степени зависят от природы противоиона [110]. Полосы с близкими волновыми числами наблюдали также и на других оксидах. Так, адсорбция кислорода на восстановленном CeO_2 приводит к появлению полос пероксидов и супероксидов с частотами 883 и 1126 см^{-1} , соответственно [135]. Более полно литературные данные по колебательным частотам пероксидных и других кислородных окислительных частиц представлены в табл. 1 раздела 1.2.1.3 литературного обзора.

В ИК-спектрах образцов оксида цинка (рис. 34Б,В) также наблюдается образование полос в области 800-900 см^{-1} , однако, интенсивность полос на порядок меньше по сравнению с аналогичными полосами на диоксиде титана. Это, по-видимому, происходит за счет быстрого превращения на поверхности ZnO пероксидных частиц в пероксид водорода, который легко десорбируется с поверхности ZnO .

Характерной особенностью оксида цинка является появление полос с частотами выше 1100 см^{-1} : 1130 и 1157 см^{-1} для ZnO_I и ZnO_{II} соответственно. Такие волновые числа характерны для ИК-полос супероксида $\text{O}_2^{\bullet-}$ [110] и сопряженного ему HO_2^{\bullet} радикала [111]. Небольшие различия в частотах как пероксидных, так и супероксидных полос для двух испытанных образцов ZnO обусловлены, по-видимому, различными способами получения этих образцов и, как следствие, различиями в структуре поверхности.

Облучение оксида церия вообще не приводит к появлению каких-либо полос в указанных областях, наоборот происходит «просветление» образца в широком диапазоне 800-1000 см^{-1} без проявления заметной полосной структуры. Вероятнее всего такое поведение объясняется тем, что УФ-облучение CeO_2 вызывает превращение уже имеющихся на поверхности пероксидов в ионы $\text{O}^{\bullet-}$ или $\text{O}_{\text{реш}}^{2-}$:



что наблюдалось при адсорбция O_2 при температурах от 200 К и выше на восстановленном SeO_2 и SeO_2 , вакуумированном при 1000 К [135; 280]. Так, было показано, что кислород на таких образцах стабилизируется в виде поверхностных супероксидных $O_2^{\cdot-}$ и пероксидных O_2^{2-} частиц, образуемых при взаимодействии O_2 с кислородными вакансиями и Se^{3+} , при этом при повышении температуры происходит последовательное превращение частиц в соответствии с приведенной схемой (48).

При облучении диоксида титана ИК-полосы супероксидов ($O_2^{\cdot-}$) не появляются в ИК-спектре. Это согласуется с результатами исследования фотоадсорбции O_2 на диоксиде титана методом ЭПР, указывающими на отсутствие парамагнитных частиц ($O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot}) при УФ-облучении гидратированного анатаза [78].

Таким образом, данные, полученные с применением нового способа регистрации ИК-спектров на просвет, отчетливо демонстрируют образование ряда структур, дающих сигнал в ИК-спектре в характеристичной области пероксидов на поверхности TiO_2 при облучении УФ-светом и отсутствие таких структур на поверхности ZnO и SeO_2 . При этом время жизни этих структур может составлять по крайней мере 10 минут (время необходимое для записи ИК-спектра), и даже больше, так как заметно спектры не изменялись даже после нескольких часов простаивания образцов в темноте. Это соотносится с временем жизни специально подготовленных интермедиатов в условиях фотоокисления CO (раздел 3.1.5) и указывает на общую природу этих частиц. В пользу этого же говорит и сравнение ИК-спектров катализаторов в области пероксидов со скоростями фотоокисления CO на них. Такое сравнение показывает, что в присутствии адсорбированной воды скорость фотоокисления CO коррелирует с интенсивностью полос в области пероксидов ($750-950\text{ см}^{-1}$), образующихся на поверхности фотокатализаторов при УФ-облучении, и падет в ряду $TiO_2 \gg ZnO > SeO_2$.

Наиболее вероятно и логично отнесение наблюдаемых полос именно к пероксо-структурам, что подтверждается работами, приведенными в табл. 1. Однако, следует отметить, что в отдельных работах допускается отнесение полос в этой области также и к другим структурам (см. табл. 1). Например, на основании расчетов некоторые полосы в этой области относят к валентным колебаниям $Ti=O^{2-}$ оксо-кислорода, специфическим модам адсорбированного HO_2 -радикала или мостиковых OH -групп с захваченной дыркой. Присутствие воды, также может потенциально влиять на положение и интенсивность присутствующих полос или даже давать дополнительные полосы за счет влияния на гидроксильный покров, тем более, что такая возможность практически не изучалась на гидратированных фотокатализаторах с содержанием адсорбированной воды 0.5-2 монослоя.

Для подтверждения отнесения наблюдаемых полос именно к пероксо-структурам были проведены дополнительные эксперименты.

4.2 Фоторазложение H_2O_2 на поверхности TiO_2

Из литературы нам известен один нетривиальный результат: разложение H_2O_2 на поверхности TiO_2 проходит нестехиометрически: фотооблучение TiO_2 с известным количеством адсорбированной H_2O_2 приводит к выделению в газовую фазу молекулярного кислорода в количестве меньшем, чем предсказывает стехиометрия. Количество невыделившегося O_2 может составлять до 10-20% от стехиометрии, что соответствует покрытию до 1.1 молекул/ nm^2 [261]. В качестве возможной причины авторами статьи было предложено образование гидропероксидов Ti-O-O-H , однако экспериментальных результатов в пользу именно такого объяснения приведено не было. Аналогичное явление наблюдалось и на титан-силикалитах: при взаимодействии H_2O_2 с этим катализатором происходит образование ряда кислород-содержащих частиц на поверхности, некоторые из которых стабильны вплоть до 400 °С. Эти частицы предположительно были приписаны пероксидам различного строения. Однако ИК-спектроскопическое изучение превращений H_2O_2 , адсорбированной на TiO_2 практически не проводилось. В данном контексте изучение фоторазложения H_2O_2 на TiO_2 с помощью ИК-спектроскопии особенно интересно. Был проведен соответствующий эксперимент: H_2O_2 нанесли на TiO_2 и взяли в качестве спектра сравнения, после чего регистрировали ИК-спектры $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ в процессе фотооблучения. На рисунке 35 представлены результаты этого эксперимента.

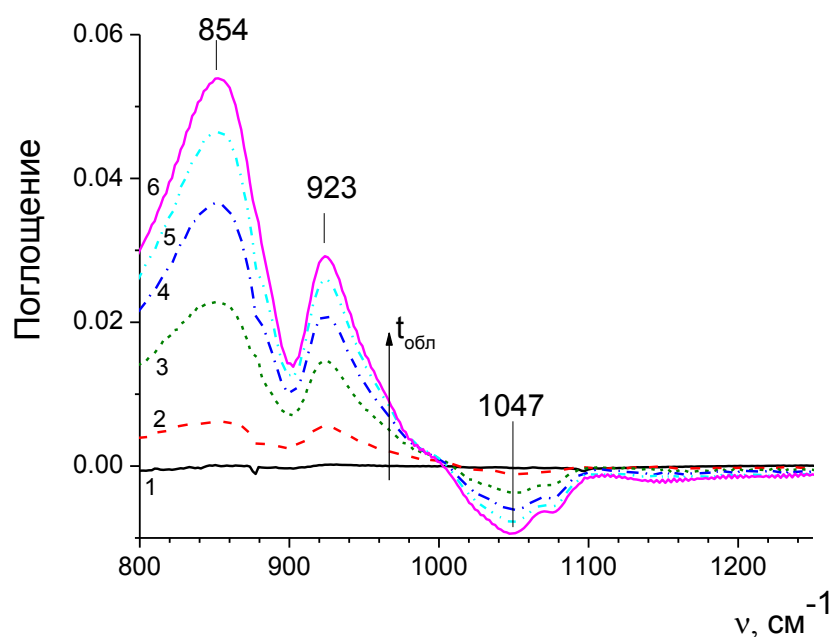


Рисунок 35 – Разностные ИК-спектры TiO_2 с нанесенным H_2O_2 до (1) и после УФ-облучения на воздухе в течение 15 (2), 90 (3), 135 (4), 225 (5) и 720 (6) минут.

Видно, что в ходе УФ-облучения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ происходят значительные изменения в ИК-спектре: наблюдается рост полос ($854, 923 \text{ см}^{-1}$) в характеристичной области пероксидов, также наблюдается отрицательный рост полос в области выше 1000 см^{-1} , с максимумом при 1047 и плечом 1078 см^{-1} . При сравнении с ИК-спектрами TiO_2 на воздухе (рис. 34А) видно, что между ИК-спектрами TiO_2 при облучении на воздухе и ИК-спектрами $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ при облучении есть одна важная общая черта – заметный рост полос в характеристичной области пероксидов, с достаточно близкими положениями максимумов. Максимумы низкочастотной полосы (около 850 см^{-1}) отличаются на $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, а максимумы высокочастотной полосы на $\pm 10 \text{ см}^{-1}$, при этом в ИК-спектрах TiO_2 при облучении на воздухе (далее будет обозначаться как $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$) наблюдается фактически двусоставная полоса с основным максимумом при 912 см^{-1} и плечом при 937 см^{-1} , тогда как в ИК-спектрах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ при облучении наблюдается полоса с единственным максимумом 923 см^{-1} .

Наблюдается отрицательный рост полосы 1047 см^{-1} , который может быть связан с разложением физадсорбированной H_2O_2 или некоторых пероксо-структур, образующихся при взаимодействии H_2O_2 с диоксидом титана в темноте. Принадлежность данной полосы валентным О-О колебаниям физически адсорбированной H_2O_2 маловероятна, так как значение волнового числа для физадсорбированной молекулы должно мало отличаться от значения волнового числа молекулы в неадсорбированном состоянии, которое для H_2O_2 в газе или жидкости ниже 900 см^{-1} (см. раздел 1.2.1.3). Волновое число максимума этой полосы (1047 см^{-1}) лежит между характеристичными диапазонами валентных О-О колебаний в пероксо- ($790\text{-}960 \text{ см}^{-1}$) и супероксо-частицах ($1075\text{-}1195 \text{ см}^{-1}$), поэтому её преимущественное отнесение к одному из этих типов затруднительно. Полосы с близкими значениями волновых чисел наблюдались в некоторых экспериментальных и теоретических работах (см. табл. 1), в том числе и на TiO_2 , вакуумированном при высокой температуре, однако обычно мало обсуждались.

На рассмотренных разностных ИК-спектрах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ при УФ-облучении нельзя заметить отрицательного роста полос около 900 см^{-1} , которые должны быть связаны с исчезновением физически адсорбированной H_2O_2 . Этот видимый диссонанс может объясняться колоссальной разницей в коэффициентах экстинкции H_2O_2 и различных пероксо-комплексов (раздел 1.2.1.3), делая исчезновение H_2O_2 незаметным на фоне роста полос пероксо-комплексов. Сравнение интенсивности наблюдающихся полос, показывает, что при одинаковых временах облучения интенсивность ИК-полос в диапазоне $800\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ практически на порядок выше для $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ по сравнению с полосами для $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (рис. 34А), что является достаточно ожидаемым результатом, если сравнить известные литературные данные по количеству фотосорбированного кислорода и недоразложенной H_2O_2 .

Представляло также интерес оценить термическую стабильность различных пероксидных частиц на TiO_2 , так как подобный вопрос для диоксида титана, насколько известно автору, не ставился в литературе. В то же время для титан-силикалитов, как обсуждалось выше, предполагали несколько типов пероксидных частиц, некоторые из которых достаточно стабильны даже при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$. С этой целью были зарегистрированы разностные спектры $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ после прогрева при 250 и $350\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Полученные спектры представлены на рисунке 36.

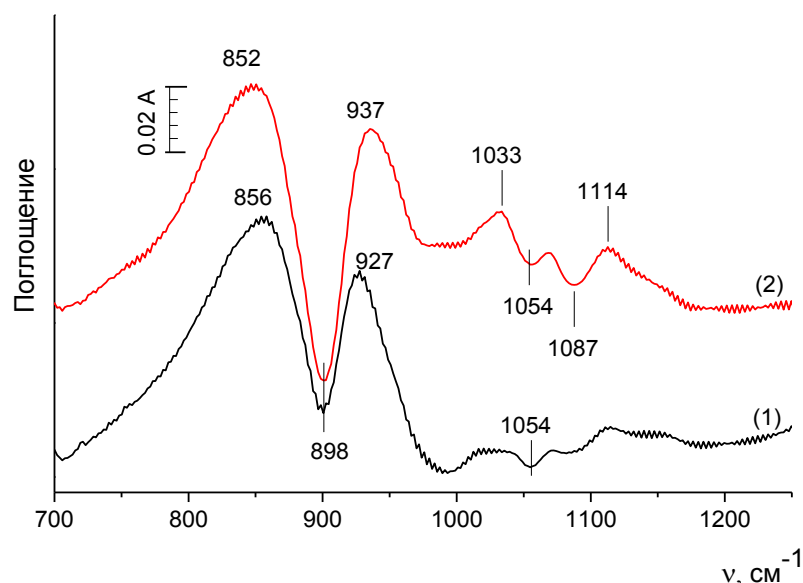


Рисунок 36 – Разностные ИК-спектры TiO_2 с нанесенным H_2O_2 после прогрева при $250\text{ }^\circ\text{C}$ (1) и $350\text{ }^\circ\text{C}$ (2) на воздухе.

Как видно из представленных спектров полосы в характеристичной области пероксидов хорошо видны даже после прогрева $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ при 250 и $350\text{ }^\circ\text{C}$. Выбор этих температур обусловлен тем, что при нагревании TiO_2 с адсорбированной H_2O_2 , газообразный кислород выделяется в температурном интервале $50\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ [128]. Соответственно, малоустойчивые формы адсорбированной H_2O_2 будут разложены или перейдут в стабильные состояния. На обоих спектрах видно присутствие пиков, характерных для пероксо-частиц: 856 (852) cm^{-1} и 927 (937) cm^{-1} . В спектре $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ прогревом при $350\text{ }^\circ\text{C}$ можно заметить сильный отрицательный рост полосы при 898 cm^{-1} , что вероятно связано с разложением некоторых пероксо-частиц при такой температуре. Увеличение температуры прогрева до $350\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается ростом некоторых полос с волновым числом выше 1000 cm^{-1} : 1033 , 1114 cm^{-1} и удалением других: 1054 , 1087 cm^{-1} . Рост полосы 1114 cm^{-1} , характерный для супероксидных частиц может быть связан с дегидроксилированием, способствующей стабилизации супероксо-частиц [78]. Повышение температуры прогрева $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ до $350\text{ }^\circ\text{C}$ способствует удалению полосы при 1054 cm^{-1} , интенсивно убывающей и при УФ-облучении.

При сравнении спектров $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ при УФ-облучении и при прогреве (рисунки 35 и 36, соответственно) можно увидеть как сходства, так и различия между этими спектрами. Наиболее ярким в обоих случаях выглядит образование пары интенсивных пиков с волновыми числами 854 ± 2 и $927\pm 10 \text{ см}^{-1}$, хотя соотношение интенсивности этих полос для случаев УФ-облучения и нагревания, очевидно, отличается. При термическом разложении H_2O_2 на TiO_2 заметно исчезновение полосы при 898 см^{-1} , не наблюдающееся явно при УФ-разложении, что может объясняться маскированием из-за роста соседних полос. Отличия наблюдаются и в области выше 1000 см^{-1} : нагрев $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ приводит как убыли, так и к росту полос в этой области, тогда как при УФ-разложении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ происходит только лишь убыль полос.

Таким образом, при УФ- и термическом разложении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ в ИК-спектре проявляется ряд полос, большинство из которых также присутствуют в спектрах TiO_2 при УФ-облучении в присутствии кислорода и воды, что указывает на общую природу частиц, образующихся в этих процессах. Волновые числа наблюдаемых в ИК-спектрах полос соответствуют валентным О-О колебаниям в пероксо-частицах, преимущественное отнесение наблюдаемых полос к пероксидным частицам хорошо согласуется с химией рассматриваемых процессов. Сложная структура полос, их несимметричность указывает на многообразие различных структур, вносящих вклад в общий вид наблюдаемых ИК-спектров.

4.3 Влияние влажности воздуха на образование продуктов фотоактивации кислорода на TiO_2

В главе 3 было показано, что присутствие адсорбированной воды способствует фотосорбции кислорода, и, как следствие, образованию пероксидных частиц. В этой связи представляет интерес определить как присутствие адсорбированной воды будет влиять на интенсивность полос в области пероксидов при УФ-облучении TiO_2 . Варьирование количества адсорбированной воды на TiO_2 осуществлялось в данном случае изменением влажности воздуха.

4.3.1 ИК-спектры TiO_2 в темноте при различной влажности воздуха

В качестве подготовительного этапа для оценки влияния изменения количества адсорбированной воды на вид ИК-спектров, была проведена регистрация ИК-спектров TiO_2 в темноте при различной влажности воздуха. Результаты этих измерений представлены на рисунках 37, 38.

Наиболее заметен значительный рост поглощения в области $3000\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$ и $1400\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$ (не показано), что соответствует валентным и деформационным О-Н колебаниям водородно-связанных молекул адсорбированной воды и ОН-групп. Помимо этого присутствуют также изменения и в наиболее интересной для данной работы, низкочастотной области: 700-

1300 см^{-1} . Наблюдается рост полос с максимумами при 735 и 865 см^{-1} , соответствующих по-видимому, либрационным колебаниям адсорбированной воды [287], а также более слабых полос (966 и 1000 см^{-1}).

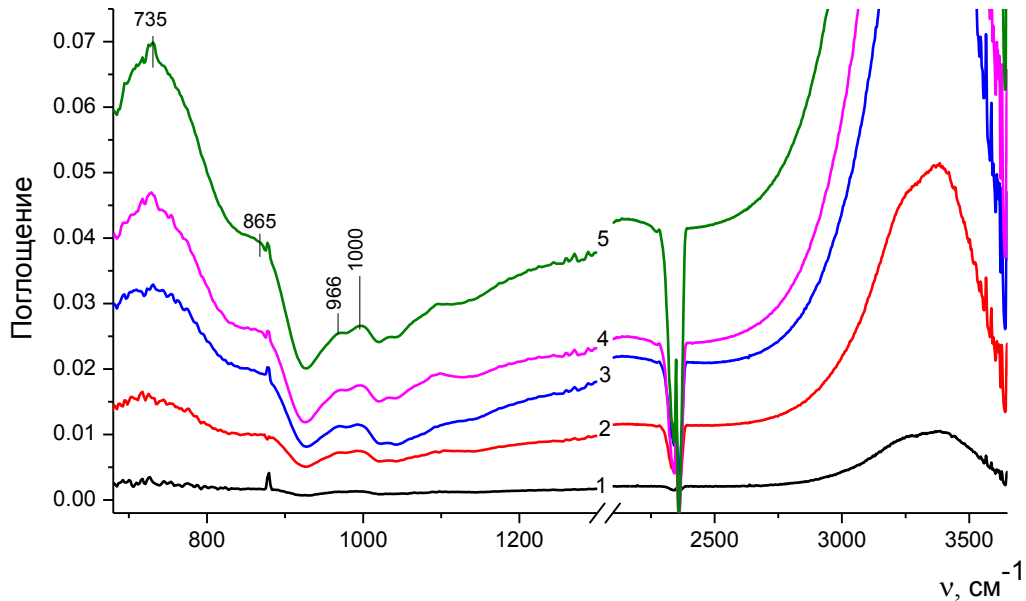


Рисунок 37 – Разностные ИК-спектры TiO_2 при изменении относительной влажности воздуха с 10% (снят в качестве спектра сравнения) до 15(1), 20(2), 30(3), 40(4) и 50% (5).

Из рассмотрения рис. 37 следует, что интенсивность полос, вызванных изменением влажности воздуха (в диапазоне 10-50% ОВ) в области $800\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ существенно ниже, чем в области $3000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$ и $1400\text{-}1800\text{ см}^{-1}$, что говорит о том, что изменение количества адсорбированной воды на TiO_2 не вносит весомый вклад в общий вид спектров, представленных на рис. 34-36, где не наблюдалось значительных изменений в указанных областях.

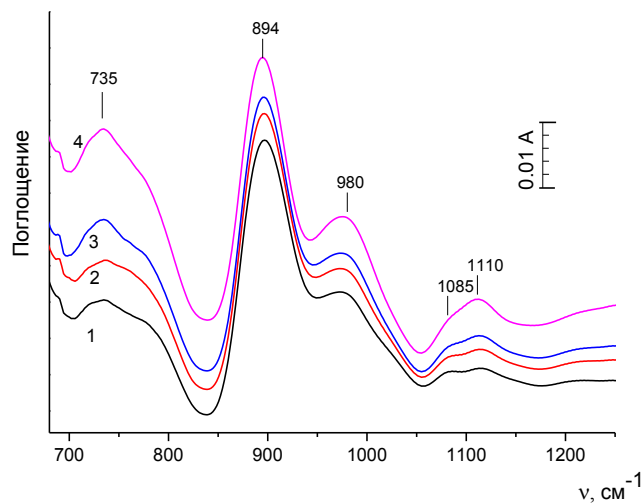


Рисунок 38 – Разностные ИК-спектры TiO_2 при изменении относительной влажности воздуха с 0.1% (снят в качестве спектра сравнения) до 2(1), 4(2), 6(3) и 10% (4).

Несколько иные изменения происходят при увеличении влажности воздуха от нулевого значения до 10% (рис. 38). Помимо появления широкой и сильной полосы в области 3000-3700 см^{-1} (не показано) и увеличения полосы либрационных колебаний воды (735 см^{-1}) заметен значительный рост полос 894 и 980 см^{-1} и более слабых 1085 и 1110 см^{-1} . Причем полосы 894 и 975 см^{-1} быстро вырастают при увеличении относительной влажности с 0 до 2% и слабо меняются при дальнейшем увеличении ОВ. Из литературы известно, что небольшое повышение содержания влаги в воздухе в этом начальном участке (0-2% ОВ) сопровождается резким ростом количества адсорбированной воды на поверхности TiO_2 [288]. При этом, очевидно, её энергия связи с поверхностью выше по сравнению с водой, адсорбированной при более высокой влажности.

Если предположить, что адсорбция воды происходит диссоциативно, то полосам 894 и 980 см^{-1} могут соответствовать деформационные колебания ОН-групп. В пользу такого отнесения говорит следующее соображение: перекрестное вычитание волновых чисел валентных О-Н-колебаний (3670 и 3716 см^{-1} – рис. 29) из волновых чисел составных колебаний О-Н групп (4665 и 4606 см^{-1} – рис. 16) дает значения в 890 и 995 см^{-1} , очень близких к значениям волновых чисел наблюдаемых полос. С другой стороны, деформационным колебаниям ОН-групп обычно приписывают меньшие частоты [287], тогда как полосы с волновыми числами в пределах 850-1000 см^{-1} относят к недиссоциированной воде. Исходя из этих данных сделать однозначное приписывание наблюдаемым полосам 894 и 980 см^{-1} затруднительно.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что полосы валентных О-О колебаний пероксидных и супероксидных частиц в низкочастотной области (700-1250 см^{-1}) в ИК-спектре потенциально могут перекрываться с частотами других колебаний, в частности деформационных колебаний ОН-групп, однако, при этом происходит существенный рост поглощения в области валентных колебаний ОН-групп, чего не наблюдалось в экспериментах по изучению продуктов фотоактивации кислорода. Кроме того, вклад изменения количества адсорбированной воды в ИК-спектры в этой области может быть практически исключен поддержанием влажности в пределах $\pm 5\%$ при влажности воздуха более 15%, либо поддержанием нулевого уровня влажности с помощью осушителя.

4.3.2 ИК-спектры TiO_2 при УФ-облучении на воздухе при различной влажности

Было проведено сравнение ИК-полос TiO_2 в низкочастотной области, образующихся при облучении катализатора УФ-светом при разной влажности – 0 и 30%. Результаты этих измерений представлены на рисунке 39. Из рисунка видно, что при умеренной влажности общая интенсивность полос в характеристичной области пероксидов существенно повышается,

появляется также несколько новых интенсивных полос (912 и 982 см^{-1}) по сравнению с имевшимися при облучении TiO_2 при нулевой влажности.

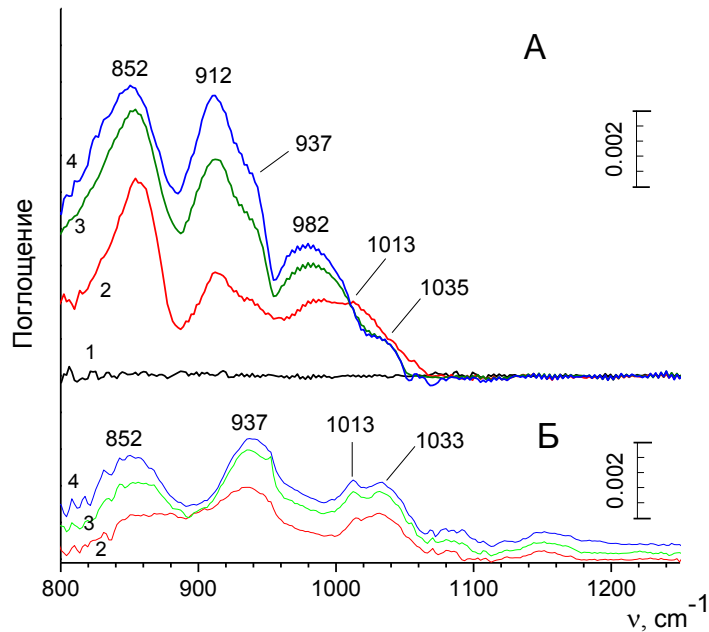


Рисунок 39 – Разностные ИК-спектры TiO_2 до (1) и после УФ-облучения (А) – на воздухе при относительной влажности 30% (Б) – на воздухе при относительной влажности 0.1% в течение 45(2), 90 (3) и 135 (4) минут.

Данный результат подтверждает сделанное в разделе 3.1.5 предположение о благотворном влиянии адсорбированной воды на образование пероксо-частиц при УФ-облучении на TiO_2 .

4.4 ИК-спектры TiO_2 при УФ-облучении в бескислородной атмосфере

Поскольку образование пероксидных частиц на поверхности TiO_2 возможно и в отсутствии кислорода – из H_2O , представляло интерес получить ИК-спектры TiO_2 при УФ-облучении в бескислородной атмосфере. Соответствующие спектры представлены на рисунке 40Б.

Видно, что при облучении в среде аргона интенсивность полос в характеристической области пероксидов существенно ниже, чем при облучении в присутствии кислорода. В относительном выражении полоса 852 см^{-1} выражена значительно слабее полосы 912 см^{-1} при облучении TiO_2 в среде аргона, кроме того, появляясь на ранних спектрах полоса 852 см^{-1} затем исчезает. С увеличением времени облучения TiO_2 в аргоне интенсивность полос практически не меняется, тогда как при облучения TiO_2 на воздухе наблюдается ощутимый рост. Некоторые полосы, наблюдающиеся при облучении TiO_2 на воздухе, почти (937 см^{-1}) или полностью (982 см^{-1}) не проявляются при облучении TiO_2 в аргоне. В то же время полосы 1013, 1035 см^{-1} проявлены при облучении в аргоне даже сильнее чем при облучении на воздухе.

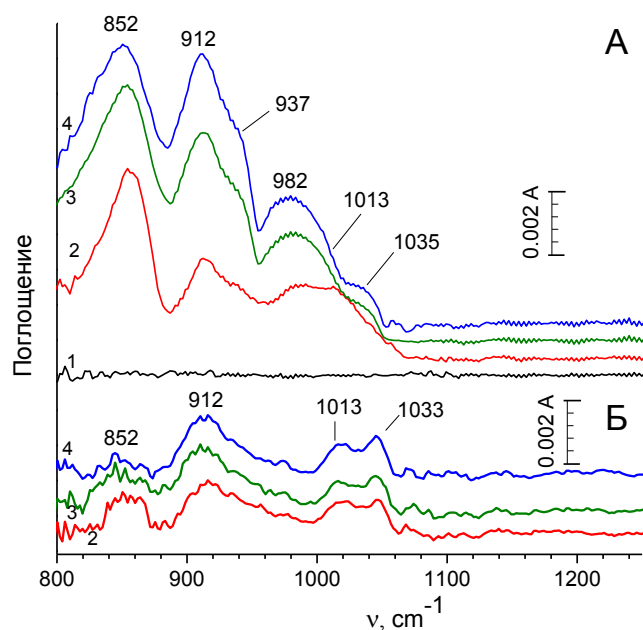


Рисунок 40 – Разностные ИК-спектры TiO_2 до (1) и после УФ-облучения (А) – на воздухе при относительной влажности 30% (Б) – в среде Ag при относительной влажности 30% в течение 45(2), 90 (3) и 135 (4) минут.

Эти результаты позволяют по-новому взглянуть на роль адсорбированной воды в фотокатализе на TiO_2 . Присутствие воды на поверхности TiO_2 способствует образованию из газообразного кислорода пероксидных частиц, окислителей, реакционная способность которых относительно мало изучена в фотокатализе. Эти окислительные частицы могут быть важным фактором активности TiO_2 не только в фотоокислении CO , но и в фотокаталитическом окислении органических соединений. Именно это может оказаться важнейшей причиной, по которой присутствие хотя бы небольших количеств воды в фотокаталитической системе крайне необходимо для эффективного протекания реакций (см. раздел 1.2.3).

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

В литературном обзоре было отмечено, что образование H_2O_2 и пероксо-частиц на поверхности рассматривается многими авторами как побочное явление к процессу окисления. Иными словами, образование H_2O_2 согласно этой точки зрения, является не промежуточным звеном в цепи окисления, а тупиковым маршрутом и H_2O_2 , в свою очередь, является конечным продуктом.

В связи с этим наибольший интерес представляет экспериментальное подтверждение участия этих частиц в фотокаталитических реакциях. В силу того, что используемая установка для регистрации ИК-спектров не позволяла проводить вакуумирование, а скорость фотокаталитического окисления CO при значительном покрытии водой достаточно низка,

прямое наблюдение за изменениями ИК-полос пероксидов, полученных при облучении TiO_2 в присутствии воды и кислорода, в реакции с CO было затруднительно.

Был проведен косвенный эксперимент, в котором пероксидные частицы были получены разложением $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ длительным фотооблучением или нагревом при $250\text{ }^\circ\text{C}$, после чего образец облучали в атмосфере CO при нулевой влажности и регистрировали ИК-спектры. Результаты представлены на рисунке 41А.

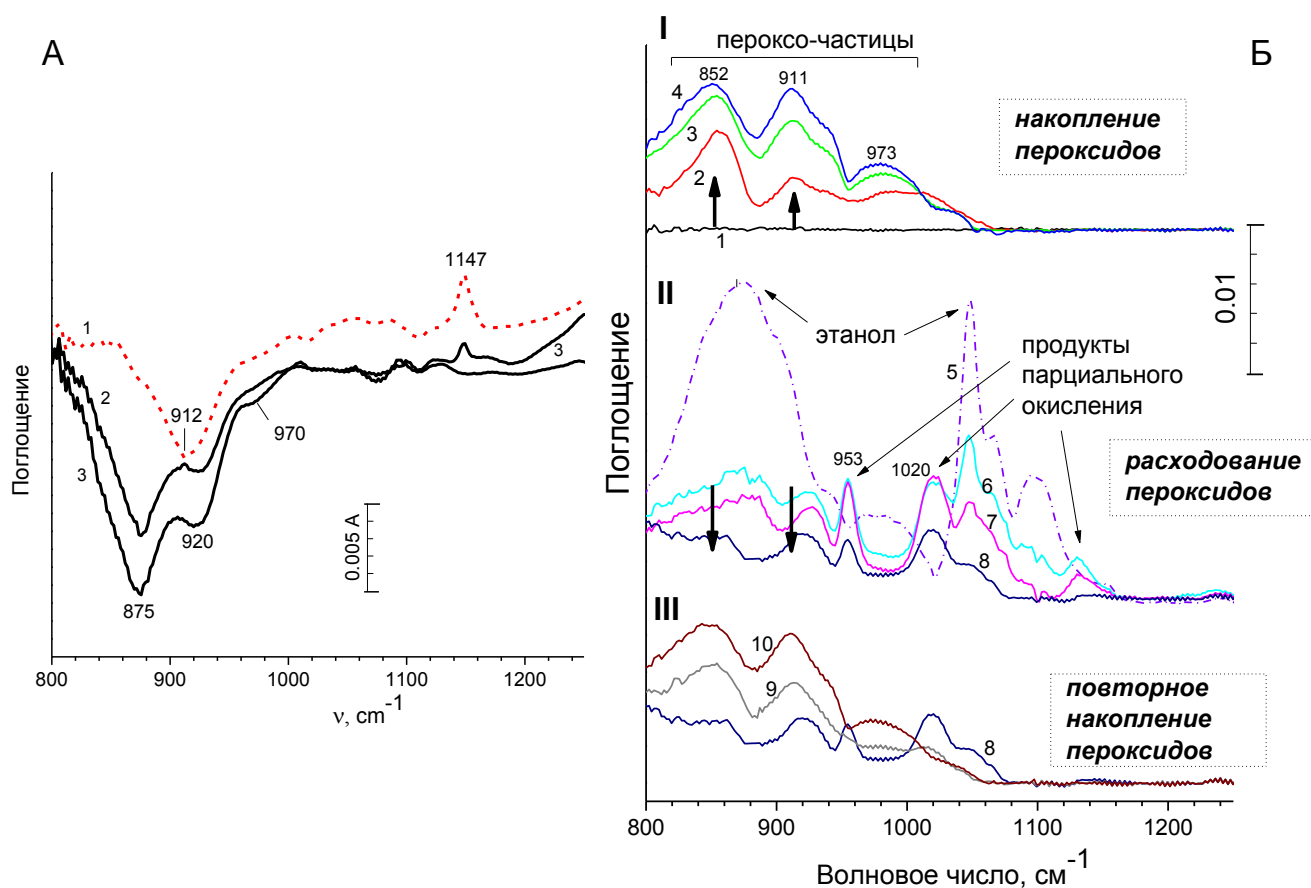


Рисунок 41 – Разностные ИК-спектры TiO_2 в низкочастотной области

(А) – после облучения в атмосфере CO (влажность 0.1% RH) диоксида титана в течение 1 часа (1) – с предварительно фоторазложённой H_2O_2 , (2) – с предварительно термически разложённой при $250\text{ }^\circ\text{C}$ H_2O_2 , (3) – образец 2 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 (спектр 4) в темноте и 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).

Фотокаталитическое окисление органических соединений в отличие от окисления CO не столь драматически замедляется в присутствии существенных количеств адсорбированной воды на

TiO₂. Это позволяет провести прямое наблюдение за образованием и изменением полос в ИК-спектре в ходе фотокаталитического окисления органических молекул, что было проведено на примере паров этанола, использованного в качестве модельного вещества (см. глава 5). Результаты такого исследования представлены на рисунке 41Б.

На рисунке 41А наблюдается отрицательный рост полос в характеристичной области пероксидов при УФ-облучении в атмосфере СО. Наиболее сильно изменяются полосы с волновыми числами 912 см⁻¹ (920 см⁻¹) и 875 см⁻¹, относительная интенсивность изменений зависит от способа разложения H₂O₂. При увеличении времени облучения наблюдается также слабый отрицательный рост полосы 970 см⁻¹, присутствующей в спектрах O₂-H₂O/TiO₂ при УФ-облучении. Полосы с волновыми числами в интервале 912-920 см⁻¹, присутствуют как в спектрах O₂-H₂O/TiO₂ при УФ-облучении (рис. 34А), так и в спектрах H₂O₂/TiO₂ после разложения.

Этот результат является спектроскопическим подтверждением того, что пероксидные частицы, образующиеся при УФ-облучении TiO₂ в присутствии кислорода и воды или разложения адсорбированной H₂O₂ действительно являются интермедиатами фотокаталитического окисления СО, как было предложено в главе 3.

Спектральная картина наблюдающаяся при окислении паров этанола значительно сложнее для интерпретации из-за перекрывания характеристической области пероксидов с валентными колебаниями этанола и продуктов его окисления. В то же время отчетливо видно, что в процессе окисления паров этанола характерные полосы пероксидов, предварительно образованных при облучении в воздухе (852, 911, 973 см⁻¹), убывают при УФ-облучении в среде этанола (рис. 41Б – спектры 6, 7, 8), а не возрастают. После полного окисления этанола и промежуточных продуктов, о чём можно было судить по исчезновению, соответствующих им полосам 953 и 1020 см⁻¹, а также по временному промежутку, необходимому для окисления этанола (см. главу 5) полосы с волновыми числами, характерными для пероксидов вновь вырастают (рис. 41Б – спектры 9, 10). Таким образом, можно говорить что на рис. 41Б отражается по времени полный каталитический цикл: образование активного интермедиата (пероксо-частиц)—их реакция с субстратом—повторное накопление активного интермедиата. Это позволяет утверждать, что по крайней мере, некоторые пероксидные частицы на поверхности TiO₂ являются промежуточными окислительными частицами не только в окислении СО, но и некоторых органических соединений.

4.6 Заключение к главе 4

Разработана простая и удобная методика регистрации ИК-спектров на просвет, позволяющая получить качественные ИК-спектры порошкообразных веществ в низкочастотной области вблизи края собственного поглощения материала без его разбавления оптическими

солями и проводить при этом облучение исследуемого вещества УФ- или видимым светом, что может быть широко использовано при изучении фотокатализаторов на границе раздела фаз твердое тело-газ.

Образование пероксидных частиц при УФ-облучении в присутствии адсорбированной воды является особенностью диоксида титана, отличающей его от фотокатализаторов с близкими значениями ширины запрещенной зоны и энергетическим положением зон (ZnO , CeO_2). Наблюдается корреляция между количеством пероксидных частиц на поверхности фотокатализатора и их активностью в окислении CO в присутствии адсорбированной воды.

ИК-полосы, наблюдающиеся в экспериментах по фото- и термическому разложению $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ показали высокое сходство с полосами при УФ-облучении TiO_2 на воздухе, что даёт дополнительные аргументы в пользу отнесения наблюдаемых полос именно к пероксо-структурам. Значительное снижение интенсивности полос в диапазоне ($800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$) при проведении УФ-облучения TiO_2 в условиях низкой влажности или в бескислородной среде также свидетельствуют в пользу этого отнесения и хорошо согласуются с результатами предыдущей главы.

Убыль полос пероксидов в ходе фотокаталитического окисления CO и этанола свидетельствует об их фотореакционной способности и важной роли в фотокатализе на TiO_2 в качестве промежуточных окислительных частиц. Полосы в ИК-спектрах, наблюдаемые в экспериментах, представленных в данной главе соответствуют относительно стабильным частицам, так как сохраняются в процессе записи ИК-спектра (~ 10 мин) в темноте. Особенный интерес представляет изучение полос короткоживущих интермедиатов при *непрерывном* УФ-облучении, что не было проведено в данной работе, но является перспективным направлением будущих исследований.

ГЛАВА 5 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Как было показано в литературном обзоре на протяжении последних двух десятилетий фотокатализ широко применяется в очистке воздуха от летучих органических соединений. В качестве катализатора в этих процессах используют преимущественно чистый диоксид титана, хотя и не прекращаются попытки его улучшить посредством введения различных допантов. Важной проблемой в этом направлении фотокаталитической очистки является образование нежелательных продуктов неполного окисления. К таким полупродуктам относятся ацетальдегид, формальдегид, уксусная и муравьиная кислоты. Часто эти вещества, в особенности формальдегид оказываются вреднее исходных загрязнителей или создают неприятный запаховый фон, поэтому решение этой проблемы критически важно для практического применения фотокаталитических устройств очистки воздуха. В данной главе представлены результаты испытаний фотокатализаторов, в реакциях фотоокисления ЛОС. Известно, что более всего, проблема образования продуктов неполного окисления актуальна при окислении разнообразных спиртов [172], поэтому акцент в данной главе сделан на исследование окисления паров этанола, взятого в качестве модельного представителя класса спиртов. Также, изучено окисление ряда других ЛОС, относящихся к разным классам органических соединений. Основные результаты, представленные в данной главе отражены в работах [289–292].

5.1 Фотоокисление паров этанола на чистом TiO_2

На первом этапе было проведено окисление паров этанола на немодифицированном диоксиде титана и проведен анализ ИК-полос соединений, образующихся в ходе его фотокаталитического окисления. На рисунке 42 представлены ИК-спектры газовой фазы над диоксидом титана в ходе фотоокисления на нем этанола. Спектр 1 на этом рисунке соответствует, по существу, спектру паров газообразного этанола с дополнительным вкладом от ИК-полос воды ($1300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$). В спектре 1 хорошо видны полосы высокочастотных валентных колебаний С-Н этанола (2984 и 2895 см^{-1}) а также полосы характеристичных низкочастотных полос (1394 , 1237 , 1063 , 881 см^{-1}). Облучение диоксида титана приводит уменьшению интенсивности полос этанола и к появлению полос продуктов окисления. На спектре 2 отчетливо видно появление дуплета при 2716 см^{-1} и сильной полосы с максимумом 1747 см^{-1} в области карбонильных колебаний а также уширение полосы при 1063 см^{-1} . Дальнейшее облучение приводит к появлению полос 2824 см^{-1} и 1105 см^{-1} (спектры 3-4) и, которые затем исчезают, что сопровождается увеличением интенсивности полос CO_2 и воды (спектр 5).

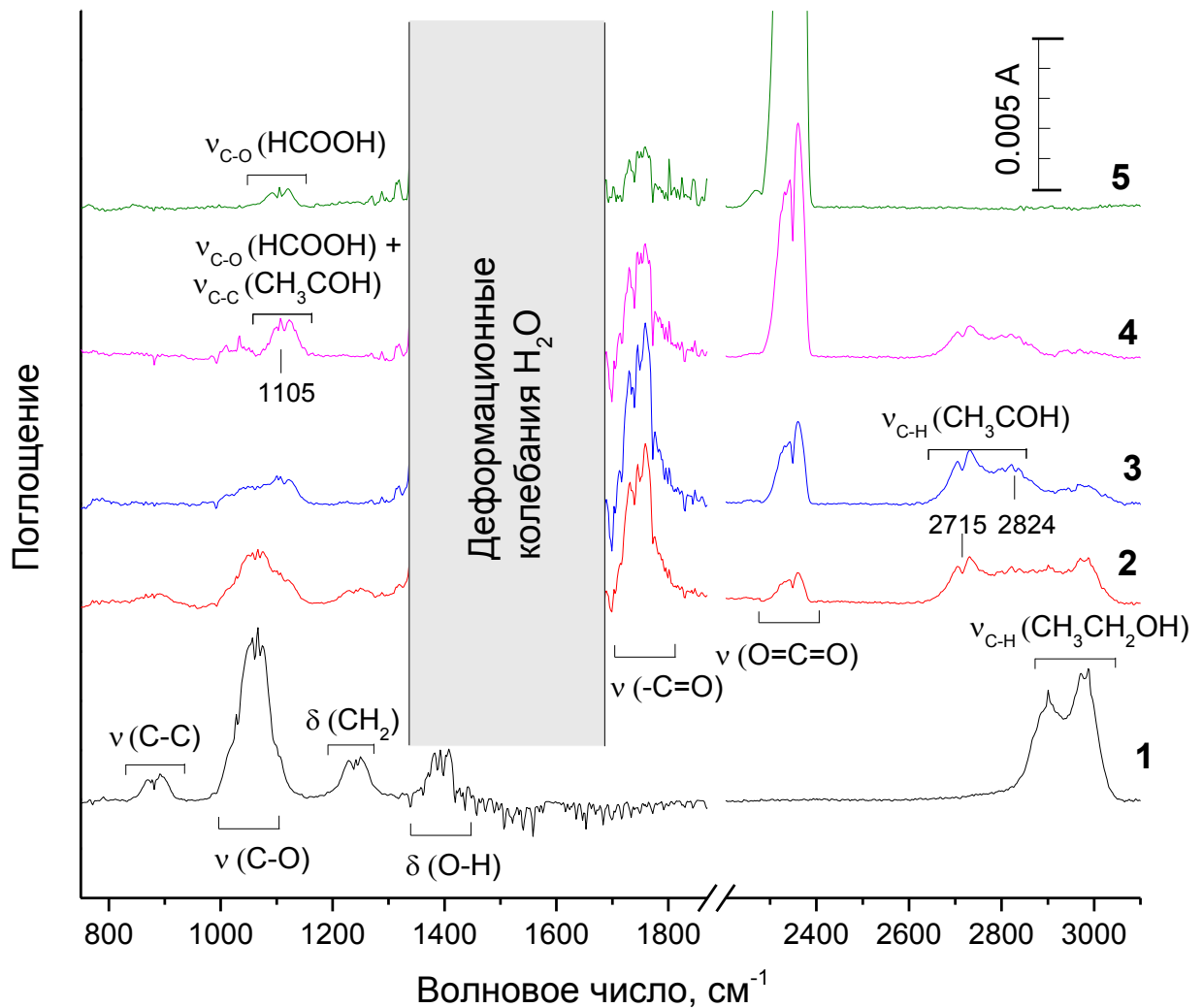


Рисунок 42 – ИК-спектры газовой фазы до (1) и после облучения диоксида титана в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 (5) минут в ходе фотокаталитического окисления паров этанола (150 ppm).

Отнесение полос в ИК-спектрах, образующихся в ходе фотоокисления этанола на диоксиде титана, достаточно легко провести с помощью имеющихся экспериментальных (см. экспериментальную часть) и литературных данных [293]. Дуплет в области $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ а также полосы 1747 и 2824 см^{-1} принадлежат ацетальдегиду. Появление дублета валентного C-H колебания СОН-группы в указанной области характерно для альдегидов из-за резонанса Ферми с обертоном внутривибрационных Н-С-О колебаний (1394 см^{-1}) [294]. Полоса валентных колебаний C=O вблизи 1750 см^{-1} характерна не только для ацетальдегида, но также и для формальдегида, муравьиной и уксусной кислот, поэтому эта полоса говорит только о присутствии соединений содержащих карбонильную группу. Полосу 1105 см^{-1} можно отнести преимущественно к муравьиной кислоте по ряду соображений. Так, в ИК-спектрах других возможных полупродуктов – уксусной кислоты и формальдегида данная полоса отсутствует. В спектре ацетальдегида данная полоса хотя и присутствует, однако при этом в спектре

ацетальдегида отсутствует полоса при 1090 см^{-1} , отчетливо проявляющихся в виде плеча в спектрах 3 и 4. Также, полосу 1105 см^{-1} можно отчетливо наблюдать в спектре 5 даже после исчезновения наиболее сильной полосы ацетальдегида при 2715 см^{-1} (спектр 5). Эти рассуждения позволяют заключить, что основной вклад в рост полосы 1105 см^{-1} вносит муравьиная кислота.

Таким образом, полученные данные говорят о том, что в процессе фотокаталитического окисления паров этанола в газовую фазу последовательно выделяются следующие продукты:



Согласно литературным данным окисление этанола на дегидратированном диоксиде титана в сухом воздухе сопровождается выделением в газовую фазу несколько иных продуктов [176]:



Поскольку основные полосы формальдегида (2800 , 1750 и 1500 см^{-1}) перекрываются полностью или частично с полосами других соединений, то утверждать о полном отсутствии формальдегида в газовой фазе в наших экспериментах некорректно. Однако, с учетом коэффициентов поглощения [293] и соотношения интенсивностей основных составляющих полосы при $2700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ можно с высокой степенью уверенности утверждать, что в случае если формальдегид всё-таки выделяется в газовую фазу, то его концентрация более чем на порядок меньше концентрации ацетальдегида. Об отсутствии уксусной кислоты в газовой фазе при проведении фотоокисления этанола во влажном воздухе можно говорить более уверенно, так как сильная полоса этого соединения – 1160 см^{-1} не появляется в ИК-спектрах в ходе эксперимента.

Сравнение представленных выше схем, показывает, что присутствие адсорбированной воды вызывает значительное изменение в характере выделения продуктов в газовую фазу при фотокаталитическом окислении паров этанола, что указывает на существенное изменение механизма реакции. Ацетальдегид и муравьиная кислота являются основными полупродуктами в ходе фотокаталитического окисления во влажном воздухе. На рисунке 43 представлены кинетические кривые этанола и продуктов его окисления в ходе фотокаталитического окисления на диоксиде титана.

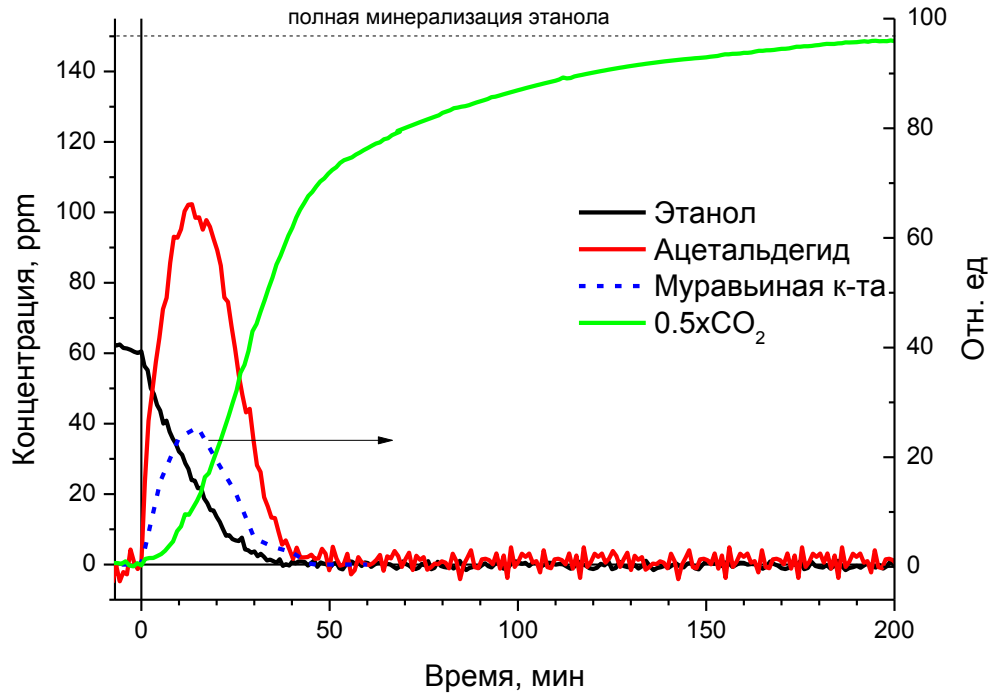


Рисунок 43– Кинетика фотокаталитического окисления паров этанола (150 ppm) и основных полупродуктов на TiO_2 .

Из рисунка видно, что исходное вещество, а также промежуточные продукты окисления полностью удаляются из газовой фазы за ~60 минут облучения фотокатализатора, однако для полного стехиометрического выделения в газовую фазу CO_2 требуется существенно большее время облучения – около 200 минут. Этот факт, вероятнее всего связан с окислением адсорбированных на поверхности TiO_2 органических полупродуктов.

5.2 Фотоокисление паров этанола на F/TiO_2

Чистый и фтор-модифицированный TiO_2 , полученный обработкой водной суспензии TiO_2 подкисленным водным раствором NaF с тремя различными концентрациями (40, 100 и 300 mM NaF , образцы соответственно обозначены как **F/TiO₂-40**, **F/TiO₂-100**, **F/TiO₂-300**) были испытаны в реакции фотокаталитического окисления паров этанола. Соответствующие зависимости концентрации этанола, основного интермедиата – ацетальдегида и углекислого газа в газовой фазе от времени облучения приведены на рисунке 44.

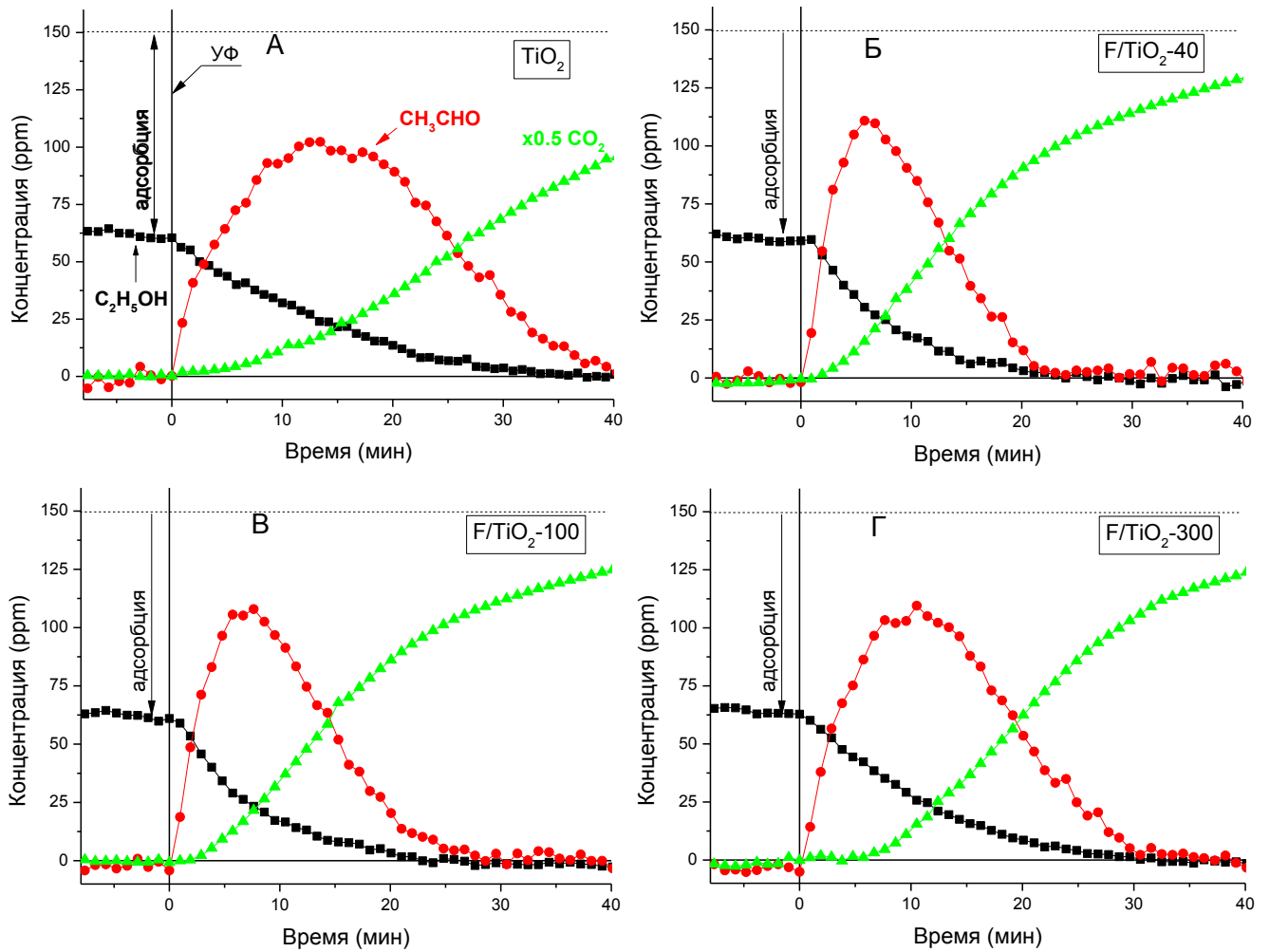


Рисунок 44 – Концентрация этанола (—■—), ацетальдегида (●) и CO₂ с множителем 0.5 (▲) в ходе фотокаталитического окисления паров этанола (150 ppm) на чистом (А) и допированном фтором TiO₂: F/TiO₂-40 (Б), F/TiO₂-100 (В) и F/TiO₂-300 (Г). Температура воздуха 20 °С, относительная влажность 37.5%.

Из сравнения кинетических кривых для испытанных образцов видно, что окисление этанола и ацетальдегида на образцах F/TiO₂ происходит быстрее, чем на чистом TiO₂. При этом различие в активности между образцами F/TiO₂ существует, хотя проявлено не очень явно. Для дальнейшего анализа полученных данных кинетические кривые были перегруппированы по веществу. Полученные графики представлены на рисунке 45.

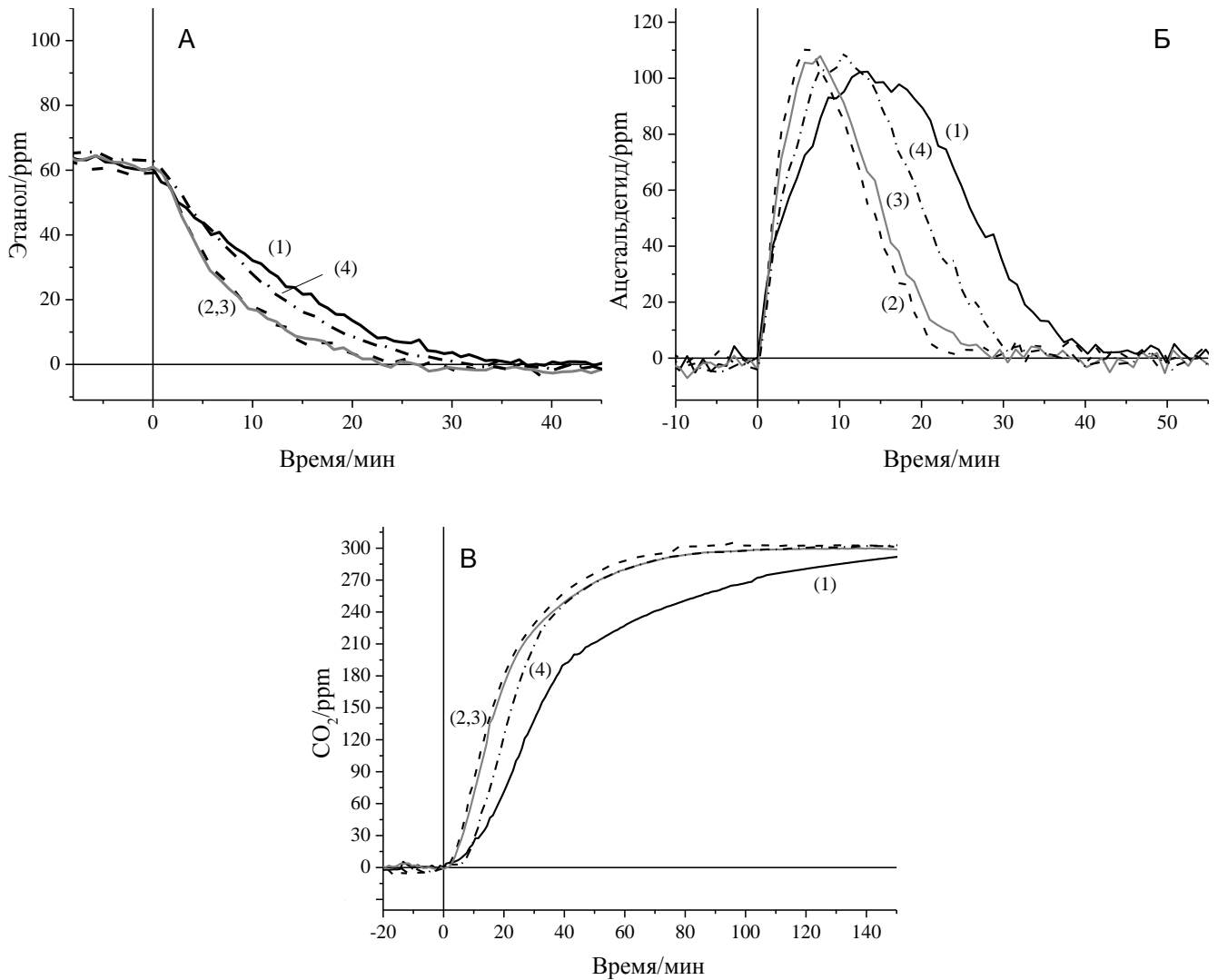


Рисунок 45 – Концентрация этанола (А) ацетальдегида (Б) и CO₂ (В) в ходе фотокаталитического окисления паров этанола (150 ppm) на чистом (1) и допированном фтором TiO₂: F/TiO₂-40 (2), F/TiO₂-100 (3) и F/TiO₂-300 (4). Температура 20 °С, относительная влажность 37.5%.

Из рис. 45А видно, что в течение 25-30 минут для всех испытанных образцов TiO₂, модифицированных фтором, происходит полное удаление паров этанола из газовой фазы. Следует отметить, что при выбранной нами начальной концентрации существенная часть этанола адсорбируется на поверхности катализаторов ещё до начала облучения. Из сравнения кинетики превращения этанола на TiO₂ и на допированных фтором образцах видно, что остающийся в газовой фазе этанол удаляется быстрее на F/TiO₂, чем на чистом TiO₂, на котором полное окисление проходит за ~40 мин.

На рисунке 45Б представлен график зависимости концентрации ацетальдегида в ходе реакции. Как видно из графика, в ходе реакции ацетальдегид выделяется в значительных количествах. Из сравнения данных для F/TiO₂ и TiO₂ следует, что полное удаление из газовой фазы промежуточного продукта – ацетальдегида происходит на F/TiO₂ за существенно меньшее

время, чем на чистом TiO_2 (~в 2 раза). Для этих образцов время полного удаления ацетальдегида оказалось почти вдвое меньше, чем для недопированного TiO_2 . Среди серии допированных образцов наилучшим для фотокаталитического окисления ацетальдегида оказался F/ TiO_2 -40, образец F/ TiO_2 -100 проявлял несколько меньшую активность. Наименьшую активность в окислении ацетальдегида среди фторированных образцов показал F/ TiO_2 -300.

Похожая картина наблюдается и при образовании конечного продукта реакции – CO_2 (рис. 45Б). Однако в случае CO_2 , различия между образцами с низкой и высокой концентрациями NaF проявляются только на начальной стадии и практически нивелируются после полного превращения ацетальдегида. При этом для всех модифицированных образцов полная минерализация паров этанола в CO_2 происходит быстрее, более чем в 2 раза, по сравнению с чистым TiO_2 . Такое поведение, скорее всего, указывает на то, что концентрация NaF в обрабатываемом растворе а, следовательно, и концентрация поверхностных ионов F^- на TiO_2 , оказывает влияние в первую очередь на скорость превращения именно ацетальдегида, не оказывая столь существенного влияния на скорость окисления других, более «поздних» промежуточных продуктов (уксусной и муравьиной кислот).

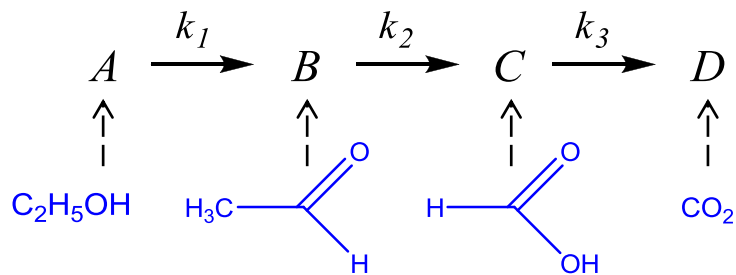


Схема 3 – Соответствие между моделью последовательных необратимых реакций первого порядка и соединениями, образующимися в процессе фотокаталитического окисления паров этанола

В предположении простой модели последовательных необратимых реакций первого порядка (схема 3) была проведена оценка эффективных констант скоростей окисления этанола и ацетальдегида для чистого и фтор-модифицированного TiO_2 . Численные значения эффективных констант k_1 и k_2 определялись по алгоритму Левенберга — Марквардта (улучшенный метод наименьших квадратов), реализованному в программе Origin путем минимизации отклонений от функции, описывающей концентрацию интермедиата при протекании последовательных реакций:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (49)$$

Результаты моделирования представлены на рисунке 46 и в таблице 7. Из представленных данных видно, что использованная модель описывает наблюдаемую кинетику в общих чертах, хотя есть существенные систематические отклонения, вызванные, по-видимому, адсорбционно-десорбционными равновесиями, не учитываемыми в данной модели. Из сравнения рассчитанных эффективных констант видно, что фторирование TiO_2 способствует увеличению скорости окисления как исходного вещества – этанола, так и полупродукта его окисления – ацетальдегида. Увеличение эффективной константы при сравнении TiO_2 и F/TiO_2 выражено в большей степени для k_2 .

Таблица 7. Результаты моделирования кинетики образования и разложения ацетальдегида на чистом и фтор-модифицированном TiO_2 в ходе фотокаталитического окисления паров этанола.

Образец	Начальная концентрация исходного в-ва (этанол) A_0 (ppm)	k_1 (мин ⁻¹)	k_2 (мин ⁻¹)	r
TiO_2	150	0.20 ± 0.02	0.056 ± 0.003	0.95
$\text{F/TiO}_2\text{-40}$		0.30 ± 0.03	0.131 ± 0.005	0.93

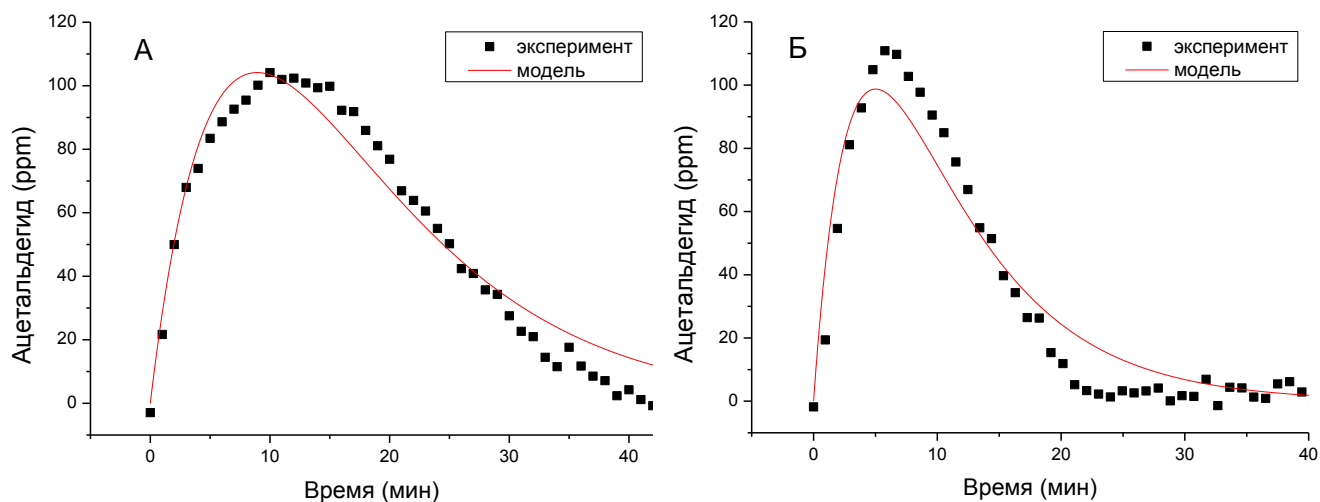


Рисунок 46 – Графики экспериментальных и смоделированных кинетических кривых ацетальдегида в ходе фотоокисления паров этанола для TiO_2 (А) и $\text{F/TiO}_2\text{-40}$ (Б).

Для фотокаталитических реакций использованное приближение достаточно грубо, однако позволяет численно сравнить эффективность работы фотокатализаторов не вдаваясь в интерпретацию многочисленных параметров, используемых в более сложных моделях [245]. Проведенное сравнение показало, что образцы F/TiO_2 , полученные обработкой коммерчески доступного TiO_2 обладают существенно большей активностью в полном фотокаталитическом

окислении паров этанола по сравнению с исходным диоксидом титана. В случае ацетальдегида – основного полупродукта этой реакции в газовой фазе, эффективная константа скорости на F/TiO₂ более чем в 2 раза выше чем на недопированном TiO₂. Благодаря этому свойству, устраняющему одно из «узких мест» фотокатализаторов для очистки воздуха, можно ожидать, что F/TiO₂, полученный в том числе, по предложенной автором методике, будет востребован в практических приложениях.

5.3 Окисление других ЛОС на F/TiO₂

Несмотря на некоторые известные примечательные особенности фтор-допированного TiO₂ как в отношении каталитической эффективности, так и физико-химических свойств исследование таких образцов в фотокаталитическом окислении хотя бы на нескольких загрязнителях, насколько известно автору не проводилось (см. 1.3.2.1). Это замечание особенно касается проведения фотокаталитического окисления на F/TiO₂ в условиях влажного воздуха. В данном разделе приведено сравнение скорости фотокаталитического окисления ряда других летучих соединений на TiO₂ и F/TiO₂ в условиях влажного воздуха. Для такого сравнения помимо уже описанных этанола и ацетальдегида были взяты уксусная кислота, ацетон, использующийся зачастую для тестирования активности фотокатализаторов, два галоген-содержащих углеводорода, разлагающихся фотокаталитически с относительно низкой скоростью, ароматический бензол и H₂S, как один из наиболее неприятных загрязнителей воздуха. Результаты представлены на рисунке 47.

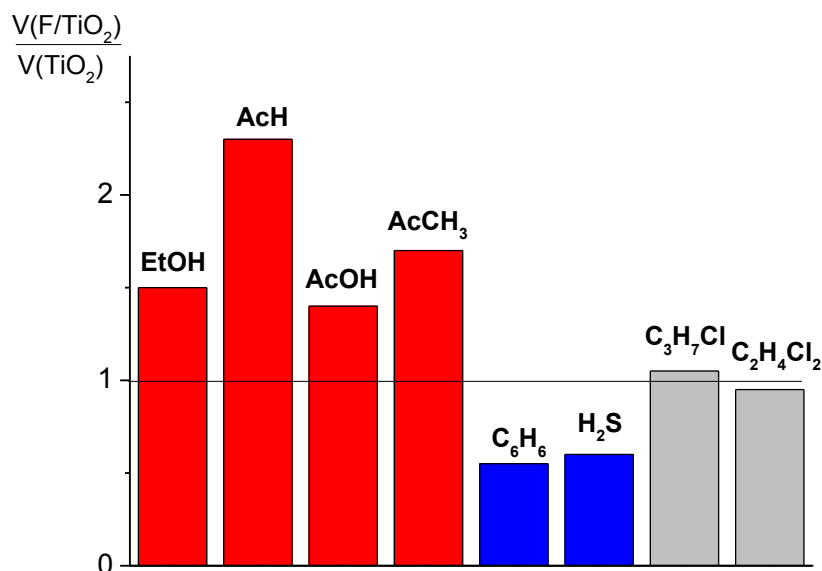


Рисунок 47 – Скорости фотокаталитического окисления некоторых летучих органических соединений и H₂S на F/TiO₂ по отношению к недопированному диоксиду титана.

Как видно из рисунка, отношение скоростей реакции на фтор-модифицированном и чистом TiO₂ достаточно сильно меняется для разных соединений. Допирование TiO₂ фтором

приводит к увеличению скорости окисления кислород-содержащих соединений, но негативно сказывается на процессах окисления бензола и сероводорода. Скорость окисления хлорсодержащих молекул практически не изменяется. Данный результат показывает неоднозначное влияние модифицирования TiO_2 фтором на его фотокаталитическую активность. Если рассматривать эти результаты в контексте очистки воздуха для общего использования, то повышение скорости окисления летучих кислородсодержащих соединений будет значительным преимуществом, тогда как снижение скорости окисления неполярных, ароматических углеводородов небольшим недостатком.

Анализ литературы показывает, что причины изменения фотокаталитической активности диоксида титана при допировании фтором, остаются, пока, малоизученными. Рассматриваются такие факторы как изменение кислотности, кристалличности катализатора, его адсорбционных свойств, увеличение времени жизни фотогенерированных носителей заряда и др.[195; 205; 214; 295]. Очевидно вклад каждого из этих факторов будет сильно зависеть от способа получения F/TiO_2 и условий определения активности. Более обобщенный подход заключается в рассмотрении кинетики образования активных кислородсодержащих частиц и соединений ($\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , H_2O_2 или OH^{\cdot}) [204; 224; 295]. Для F/TiO_2 исследования в данном направлении также проводись достаточно ограниченно. Используемые в данном эксперименте молекулы значительно разнятся как по адсорбционным свойствам (полярные-неполярные, хорошо и плохо растворимые в воде), так и по возможным механизмам окисления, что дополнительно затрудняет выяснение причин изменения активности. В следующих разделах на основе данных физико-химических методов этот вопрос будет рассмотрен более подробно.

5.4 Характеризация образцов F/TiO_2

В связи с высокой активностью F/TiO_2 полученные в данной работе образцы были охарактеризованы рядом физико-химических методов. Были рассмотрены ИК-спектры образцов F/TiO_2 , до и после термовакуумной обработки, а также ИК-спектры адсорбированного CO . Также образцы были исследованы с помощью электронной микроскопии, так как в некоторых случаях допирование фтором вызывает существенные изменения в морфологии частиц TiO_2 (раздел 1.3.2.1). Стоит отметить, что, несмотря на существенное количество работ посвященных допированию диоксида титана фтором, подробные ИК-спектроскопические исследования поверхности допированного TiO_2 , проведены всего в нескольких работах [221; 222; 296].

5.4.1 ИК-спектры гидратированных образцов F/TiO₂

В первую очередь было изучено, каким образом фторирование TiO₂ влияет на количество адсорбированной воды. Для этого регистрировали DRIFT-спектры образцов, а количество поверхностной воды измеряли по площади полосы поглощения от составных колебаний адсорбированной воды в области 5000 см⁻¹ [247]. ИК-спектры образцов и результаты интегрирования полосы составных колебаний воды в зависимости от концентрации NaF при синтезе приведены на рисунке 48.

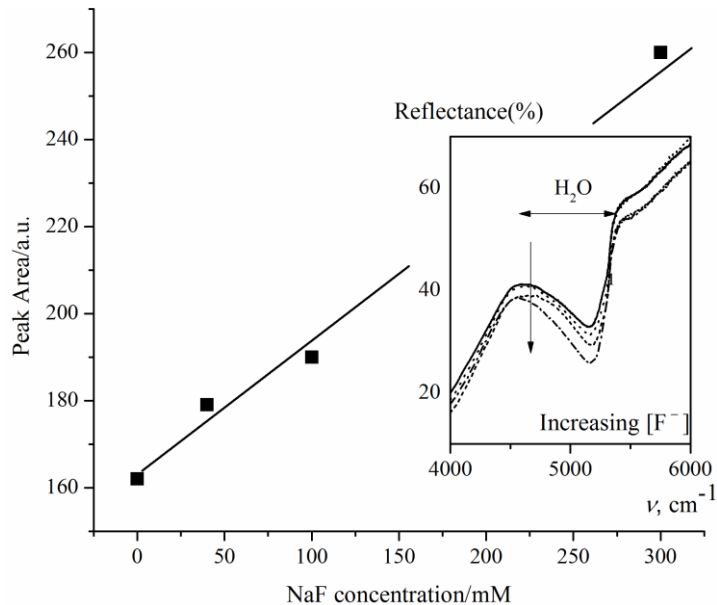


Рисунок 48 – Зависимость площади пика составных колебаний адсорбированной на поверхности TiO₂ воды в диапазоне 4500-5400 см⁻¹ в зависимости от концентрации раствора NaF при обработке. Нулевая концентрация NaF обозначает немодифицированный TiO₂. Вставка показывает исходные ИК-спектры диффузного рассеяния в области составных колебаний воды.

Как видно из рисунка количество адсорбированной воды на образцах F/TiO₂ выше, чем на немодифицированном TiO₂. Также можно заметить, что увеличение концентрации NaF в наших условиях модифицирования приводит к симбатному увеличению количества адсорбированной воды на получаемых образцах. Из литературы известно, что увеличение количества адсорбированной воды на чистом TiO₂ приводит к увеличению выхода полупродуктов и времени необходимого для проведения полного окисления (в условиях покрытия выше монослоя) [179]. Однако, оказывается, что в случае F/TiO₂ этот эффект носит второстепенный характер и, несмотря на увеличение количества адсорбированной воды на поверхности, скорость окисления этанола увеличивается. Присутствие большого количества адсорбированной воды, вероятно, всё-таки сказывается на образце F/TiO₂-300, на котором начальный этап окисления протекает с несколько меньшей скоростью, чем на двух других допированных образцах.

Аналогичный анализ был проведен и для образцов F/TiO_2 после вакуумирования при различных температурах (рисунок 49).

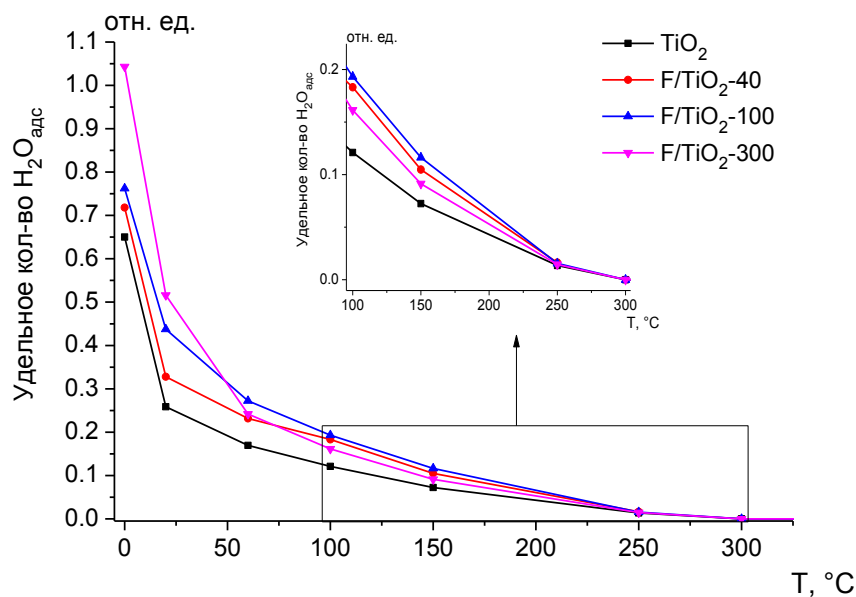


Рисунок 49 – Температурная зависимость площади пика составных колебаний адсорбированной воды в диапазоне $4500-5400\text{ см}^{-1}$ на поверхности TiO_2 и F/TiO_2 .

Как видно из рисунка, образцы F/TiO_2 удерживают адсорбированную воду сильнее и при вакуумировании. Особое поведение наблюдается для образца F/TiO_2-300 , который после вакуумирования при 60 и 100 °C содержит меньше адсорбированной воды, чем другие фтор-модифицированные образцы. Очевидно это поведение связано с высокой концентрацией NaF в процессе синтеза и более глубокими изменениями в структуре поверхности.

5.4.2 ИК-спектры дегидратированных образцов F/TiO_2

Были рассмотрены ИК-спектры образцов F/TiO_2 , подвергнутых термовакuumной обработке. Такая процедура позволяет удалить с поверхности адсорбированную воду и увидеть изменения в области ОН-групп, а также исследовать льюисовские кислотные центры с помощью зондовой молекулы CO. Результаты этих исследований представлены на рисунках 50 и 51.

После вакуумирования образцов при относительно невысоких температурах – 150 °C и 250 °C в ИК-спектрах в области колебаний ОН-групп (рис. 50А) и ИК-спектрах адсорбированного CO (рис. 50Б), наблюдаются изменения, аналогичные ранее обнаруженным другими исследователями, а именно – исчезновение высокочастотной полосы ($\sim 3716\text{ см}^{-1}$) [221; 222; 296] ОН-колебаний и исчезновение высокочастотной полосы ($\sim 2206\text{ см}^{-1}$) колебаний адсорбированного CO [296]. При этом при повышении давления CO до 100 Торр указанная полоса не появлялась в спектре.

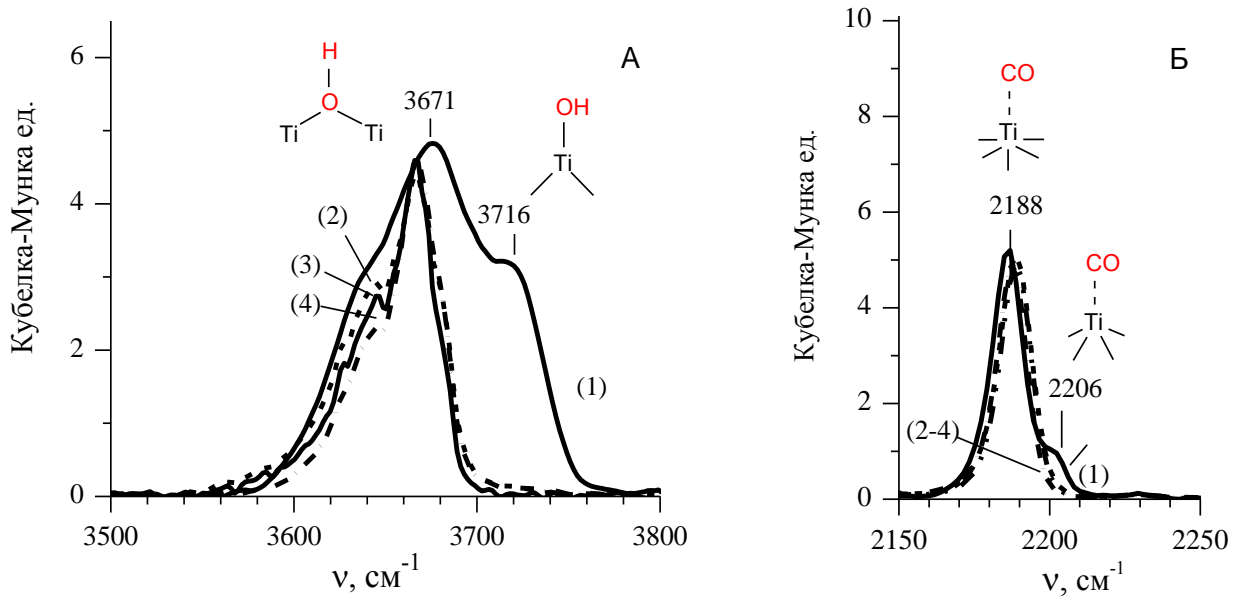


Рисунок 50 – ИК-спектры диффузного отражения чистого (1) и допированного фтором TiO_2 : F/ TiO_2 -40 (2), F/ TiO_2 -100 (3) и F/ TiO_2 -300 (4) после термовакуумной обработки при 250 °С (А) Б – ИК-спектры CO (10 Торр), адсорбированного на этих образцах при комнатной температуре

Полоса при 3716 см^{-1} в ИК-спектрах TiO_2 согласно литературным данным принадлежит основным, терминальным OH-группам, а её исчезновение в ИК-спектре связывают с замещением этих OH-групп на ионы F^- в ходе обработки TiO_2 раствором содержащим фторид-ионы [221; 222; 296]. В наших опытах не представляется возможным найти прямые подтверждения того, что замещение терминальных OH-групп на ионы F^- происходит уже при комнатной температуре. В литературе мы также не нашли данных, подтверждающих это. Тем не менее, ряд косвенных доводов, таких как изменение концентрации фторид-иона в растворе в ходе обработки TiO_2 [221; 222], а также большие значения константы равновесия для этой реакции [54] позволяют с большой степенью уверенности принять это утверждение. Высокочастотную полосу колебаний адсорбированного CO на TiO_2 при 2206 см^{-1} приписывают четырех-координированному адсорбционному центру Ti^{4+} [297]. Согласно другой работе [298], такой атом Ti может находиться на ребрах и углах кристалла. Полоса при 2188 см^{-1} в спектре адсорбированного CO отвечает пяти-координированному иону Ti^{4+} .

Исчезновение высокочастотной полосы адсорбированного CO авторы работы [296] связали объясняют блокировкой сильных Льюисовских кислотных центров адсорбированной водой. Согласно выводам этой работы допирование TiO_2 фтором вызывает дополнительное увеличение силы кислотных центров, что обуславливает более прочную адсорбцию воды, и как следствие, более полное блокирование сильных кислотных центров. Однако, проведенные нами более детальные исследования показали, что такое объяснение обнаруженных наблюдений является неполным. Действительно, в указанной работе температура вакуумирования образцов

была ограничена значением в 150 °С, что не позволяет полностью удалить адсорбированную воду с поверхности катализатора. В совокупности с фактом, что адсорбированная вода прочнее удерживается на фторированных образцах, это обстоятельство действительно может привести к выводам о блокировании центров Ti водой. Однако, в нашей работе мы использовали и более высокую температуру вакуумирования – 350 °С, что позволяет полностью удалить адсорбированную воду с поверхности F/TiO₂, в чем можно было убедиться по исчезновению полос от составных колебаний адсорбированной воды в области 5000 см⁻¹ (рис. 49).

Спектры образцов F/TiO₂ после вакуумирования при 350 °С, а также адсорбированного на нём СО представлены на рисунке 51. Как видно из спектров адсорбированного СО (рисунок 51Б) для всех исследуемых фторированных образцов полосы высокочастотных колебаний адсорбированного СО не наблюдались.

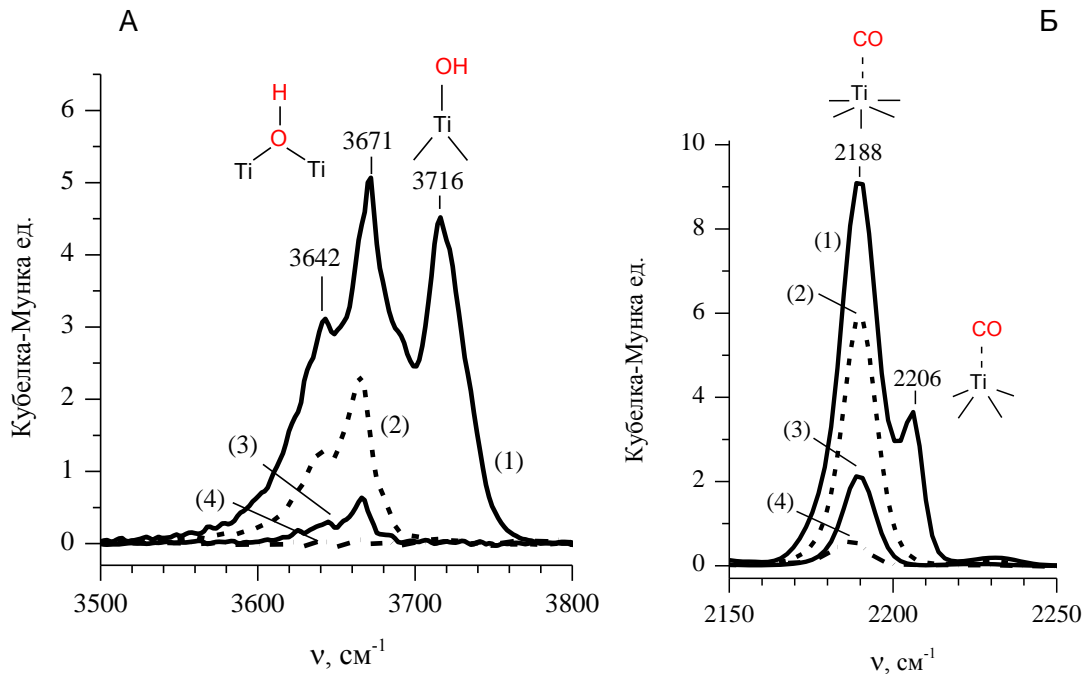


Рисунок 51 – ИК-спектры диффузного отражения чистого (1) и допированного фтором TiO₂: F/TiO₂-40 (2), F/TiO₂-100 (3) и F/TiO₂-300 (4) после термовакуумной обработки при 250 °С (А) Б – ИК-спектры СО (10 Торр), адсорбированного на этих образцах при комнатной температуре.

Этот факт позволяет нам утверждать, что исчезновение высокочастотной полосы колебаний адсорбированного СО связано не с блокированием сильных льюисовских центров адсорбированной водой, а с весьма серьезными изменениями структуры поверхности TiO₂ в процессе модифицирования и прivityя к поверхности фтора, делающими дефектные, низкокоординированные центры Ti⁴⁺ недоступными.

Также на этом рисунке видно падение интенсивности полосы низкочастотных колебаний СО при 2190 см⁻¹. Интенсивность этой полосы уменьшается с увеличением концентрации фторида в ходе модифицирования. Проведя анализ зависимости интенсивности полос

адсорбированного СО в ИК-спектре от давления СО для чистого TiO_2 (рис. 52) мы убедились, что полосе при 2188 см^{-1} соответствуют относительно слабые адсорбционные центры, а полосе при 2206 см^{-1} – сильные центры, но меньшей концентрации. Этот результат согласуется с литературными данными, согласно которым, полосе при 2188 см^{-1} соответствуют ионы Ti^{4+} находящиеся на гранях кристалла, а полосе при 2206 см^{-1} ионы Ti^{4+} , находящиеся на ребрах и углах кристалла или иных дефектах. В связи с этим, можно утверждать, что повышение температуры обработки допированного диоксида титана приводит к более глубоким изменениям в структуре поверхности, затрагивающим не только дефектные, но и регулярные поверхностные центры.

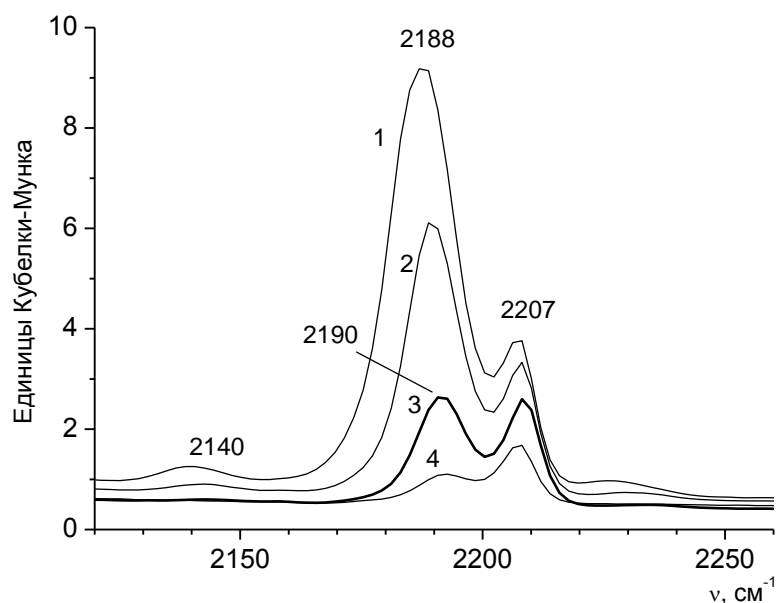


Рисунок 52 – ИК спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре на TiO_2 после вакуумирования при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ при различном давлении СО: 50 (1), 10 (2), 2 (3) и 0.4 (4) Торр.

Значительные изменения после вакуумирования F/TiO_2 при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ происходили и в области ОН-колебаний (рисунок 51А). На спектрах видно снижение интенсивности полосы от мостиковых ОН-групп (при 3666 см^{-1}). Степень убыли полосы растет с ростом концентрации NaF во время синтеза, таким образом, что в случае образца $\text{F/TiO}_2\text{-300}$ происходит почти полное исчезновение терминальных ОН-групп. (рис. 51А, спектр 4). Исчезновение ОН-групп диоксида титана происходит при относительно небольшой температуре – $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (в ИК-спектрах недопированного TiO_2 полосы ОН групп наблюдались даже после вакуумирования при $600 \text{ }^\circ\text{C}$) и безусловно связано с присутствием на поверхности ионов фтора.

Весьма важным является то, что наблюдаемые при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ изменения являются квазиобратимыми. Имеется ввиду то, что если образцы откачанные при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ оставить на воздухе, или в присутствии небольшого количества паров воды при комнатной температуре, а затем снова откачать, но уже при температурах ниже ($150\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$), то полоса мостиковых ОН-

групп и низкочастотная полоса CO вновь появляются в ИК-спектре. Такая обратимость свидетельствует о сильном влиянии адсорбированной воды на измененную поверхность фторированных образцов, весьма вероятно, связанную с перестройкой поверхности к первоначальному состоянию. Повторные циклы вакуумирование при 350°C – адсорбция воды не проводились.

5.4.3 Электронная микроскопия образцов F/TiO₂

Как было рассмотрено в литературном обзоре (1.3.2.1) некоторые методы синтеза F/TiO₂ сопровождаются сильными морфологическими изменениями диоксида титана. В частности может происходить преимущественное формирование грани (001) анатаза или даже образование полых сфер F/TiO₂. В связи с этим представляло интерес выяснить, происходят ли подобные изменения при выбранном методе синтеза фтор-модифицированных образцов. С этой целью были сняты снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) чистого и фтор-модифицированного TiO₂ (рисунок 53).

На снимках TiO₂ (рис. 53А,Б) хорошо заметны очертания типичных для анатаза форм кристалла (усеченных октаэдров), отмеченных кругом (для сравнения см. рис. 4). В свою очередь на снимках F/TiO₂-300 (рис. 53В,Г) подобные формы хотя и прослеживаются, но уже не так четко. Вместе с тем степень изменения морфологии полученных в данной работе образцов F/TiO₂ значительно меньше по сравнению с изменениями в форме кристаллитов, которые проявляются если проводить синтез F/TiO₂ из растворимых прекурсоров (см. разд 1.3.2.1). На снимках TiO₂ и F/TiO₂ с наибольшим увеличением (рис. 53Б,Г) отчетливо прослеживаются параллельные линии с периодом 0.193 нм, соответствующие (200) плоскостям анатаза [299], что очевидно говорит о сохранении фазы анатаза в процессе получения фтор-модифицированных образцов. Однако, на основании представленных снимков трудно сделать однозначный вывод происходят ли морфологические изменения в процессе модифицирования TiO₂ по использованной методике. Для ответа на этот вопрос требуется применение ПЭМ высокого разрешения.

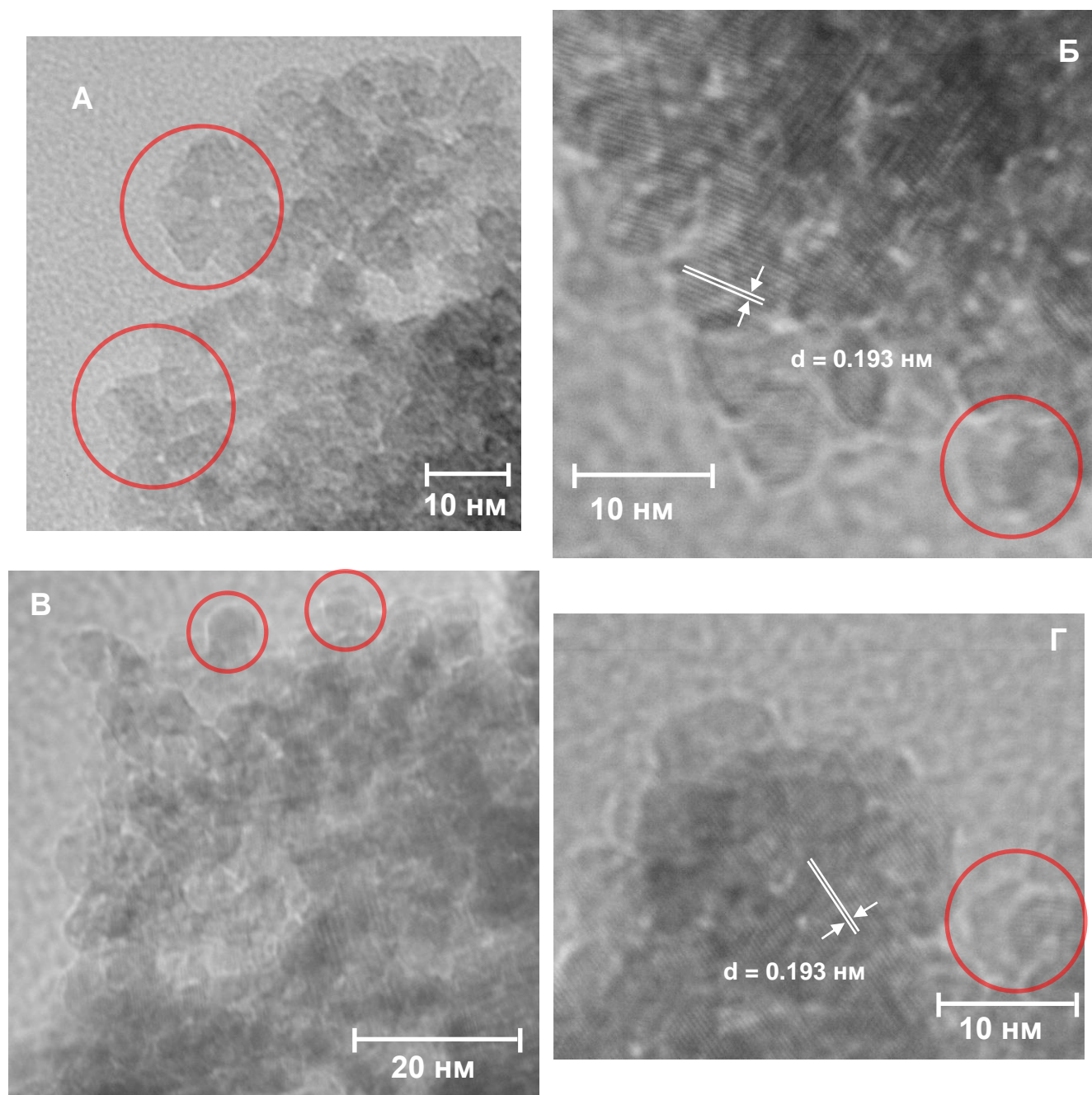


Рисунок 53 – ПЭМ-снимки чистого (А,Б) и фтор-модифицированного (В,Г) TiO_2 (F/TiO₂-300).

5.5 Влияние способа приготовления F/TiO₂

Было изучено влияние способа приготовления фтор-модифицированного TiO_2 на его фотокаталитическую активность, структурные особенности поверхности, их взаимосвязь. Сравнивались F/TiO₂ приготовленный обработкой подкисленным раствором NaF ($\text{NaF} + \text{H}^+ / \text{TiO}_2$) (рассмотренный выше) и полученный пропиткой TiO_2 по влагоемкости раствором NH_4F с последующем прокаливании при 350 °C ($\text{NH}_4\text{F} / \text{TiO}_2$). Сравнение активности и физико-химических свойств образцов F/TiO₂, приготовленных разными методами может дать новый взгляд на изменения в структуре TiO_2 при фторировании. Рассмотрена активность этих катализаторов в процессе фотокаталитического окисления паров этанола, ИК-

спектры в области ОН-груп, адсорбированного СО, а также в характеристичной области пероксидов при УФ-облучении.

5.5.1 Эффективность в фотокаталитическом окислении паров этанола

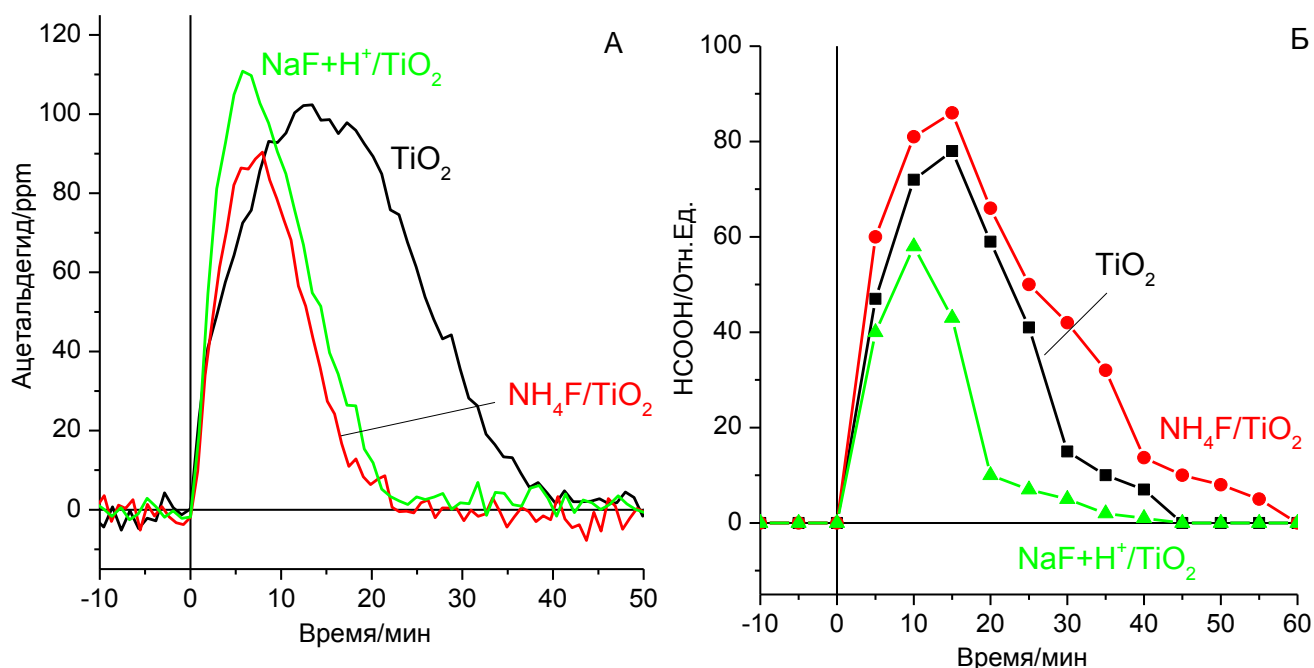


Рисунок 54 – Кинетические кривые (А)-ацетальдегида и (Б)-муравьиной кислоты в ходе окисления паров этанола на F/TiO₂, полученном разными способами: NaF+H⁺/TiO₂ - обработка TiO₂ подкисленным раствором фторида натрия (40 мМ); NH₄F/TiO₂ - пропитка TiO₂ по влагоемкости раствором NH₄F с последующим прокаливанием при 350 °С.

На рисунке 54 представлены кинетические кривые ацетальдегида и муравьиной кислоты в ходе окисления паров этанола на F/TiO₂, полученном разными способами. Сравнение кривых ацетальдегида и муравьиной кислоты показывает значительные различия в активности двух типов F/TiO₂. Оба катализатора показывают высокую скорость в окислении этанола в ацетальдегид и ацетальдегида в муравьиную кислоту, однако их активность существенно отличается в реакции окисления муравьиной кислоты в СО₂. Так, образец NH₄F/TiO₂, обладающий активностью в окислении ацетальдегида даже выше, чем у NaF+H⁺/TiO₂, оказывается наихудшим в окислении муравьиной кислоты в СО₂, даже по сравнению с необработанным диоксидом титана. Этот интересный результат показывает, что даже в окислении полярных кислородсодержащих соединений активность близких по составу катализаторов может очень сильно отличаться. Для выявления возможных причин таких отличий были проведены дополнительные исследования полученных катализаторов ИК-спектроскопией.

5.5.2 Особенности структуры поверхности F/TiO₂

ИК-спектры ОН-групп и адсорбированного СО предоставляют ценную информацию при изучении структуры поверхности катализаторов. При изучении близких по природе и химическому составу катализаторов эти методы могут обнаружить даже небольшие изменения свойств поверхности. В случае F/TiO₂ это может быть использовано для изучения природы центров притяжения фтора к поверхности TiO₂. На рисунке 55 представлены ИК-спектры в области ОН-групп F/TiO₂, полученного разными способами и исходного диоксида титана. Сравнение спектров образцов NaF+H⁺/TiO₂ и NH₄F/TiO₂ показывает присутствие не только сходств, но и существенных отличий между образцами. Оба образца F/TiO₂ показывают существенное уменьшение интенсивности колебаний ОН-групп во всем представленном диапазоне. В области мостиковых ОН-групп (3600-3700 см⁻¹) интенсивность полос снижена приблизительно вдвое по сравнению с исходным диоксидом титана. При этом на образце NH₄F/TiO₂ наблюдается небольшая полоса 3690 см⁻¹, также присутствующая в виде малозаметного плеча в спектре TiO₂. Более интенсивные изменения наблюдаются в области терминальных ОН-групп (3700-3750 см⁻¹). На образце NaF+H⁺/TiO₂ в указанной области поглощения не наблюдается, тогда как для NH₄F/TiO₂ присутствует достаточно сильная составная полоса с максимумом при 3740 см⁻¹.

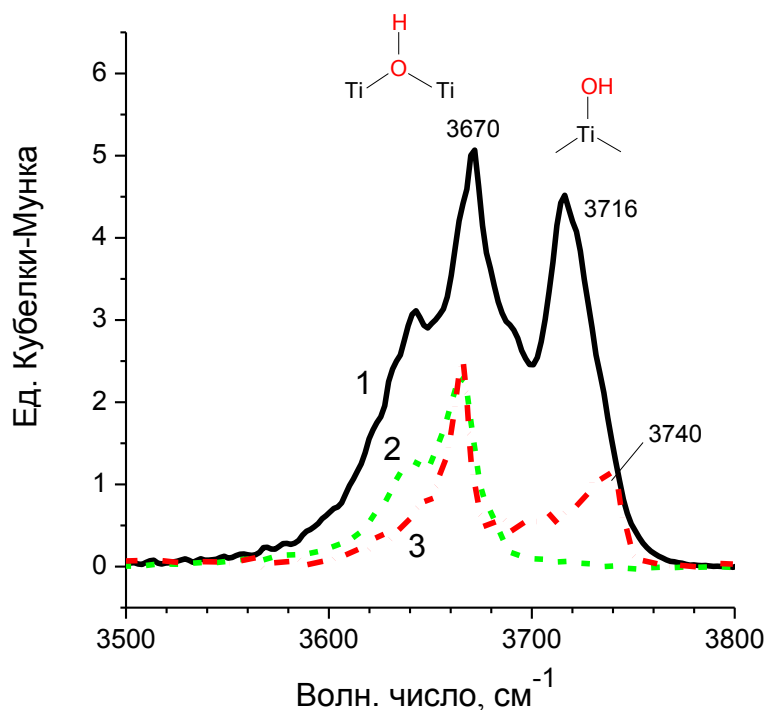


Рисунок 55 – ИК-спектры диффузного отражения в области ОН-групп чистого TiO₂ (1), NaF+H⁺/TiO₂-40 (2) и NH₄F/TiO₂ (3) после термовакуумной обработки при 350 °С.

На рисунке 56 показаны ИК-спектры СО, адсорбированного на исходном и фтор-модифицированных образцах TiO₂. Можно увидеть, что в отличие от спектров ОН-групп

спектры CO, адсорбированного на образцах F/TiO₂, полученных разными способами почти идентичны. Отличительной чертой таких спектров (см. также 5.5.2) является отсутствие полосы высокочастотных (2206 см⁻¹) колебаний адсорбированного CO, соответствующая низкокоординированным дефектным центрам Ti⁴⁺.

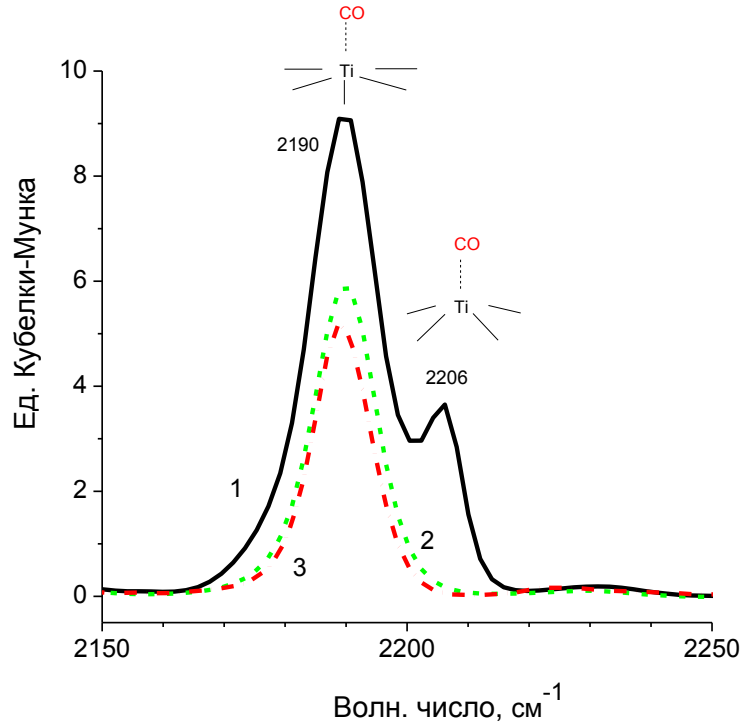


Рисунок 56 – ИК-спектры диффузного отражения CO (10 Торр), адсорбированного на термовакуумированных (350 °С) образцах TiO₂ (1), NaF+H⁺/TiO₂–40 (2) и NH₄F/TiO₂ (3) при комнатной температуре.

Сопоставление спектров, представленных на рис. 55 и 56 указывает на небольшие отличия в структурах поверхности образцов F/TiO₂, проявляющиеся главным образом в строении гидроксильного покрова, а именно в присутствии на образце NH₄F/TiO₂ остаточных терминальных OH-групп (~3740 см⁻¹), проявляющих основные свойства. Кроме того, на этом образце присутствует небольшая полоса при 2185 см⁻¹. Небольшое плечо с очень близким значением волнового числа присутствует в спектре исходного диоксида титана. Согласно литературе эта полоса соответствует колебаниям мостиковых OH-групп анатаза, находящихся вблизи сульфогрупп HSO₄⁻, так как полоса увеличивается при сульфатировании и исчезает после обработки водородом при 300 °С [300]. Вероятная причина сохранения этой полосы при получении NH₄F/TiO₂ заключается в том, что рН при пропитке TiO₂ раствором NH₄F недостаточно низок для эффективного обмена сульфат-иона на фторид, тогда как при обработке подкисленным раствором NaF этот обмен протекает легче. Вероятно, эти отличия обуславливают в определенной степени и разную каталитическую активность образцов F/TiO₂ (рис. 54). Здесь сразу стоит оговорить, что в процессе термовакуумной подготовки катализатора

для регистрации ИК-спектра, поверхность образца $\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$ меняется (ср. рис. 50 и 51). В случае образца $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$ это утверждение уже не столь верно, так как методика приготовления этого образца уже включает в себя термическую обработку при $350\text{ }^\circ\text{C}$. Тем не менее, присутствие структурных отличий в образцах $\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$ и $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$ после проведения одной и той же процедуры термовакуумной обработки позволяет утверждать, что определенные структурные отличия характерны также для образцов $\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$ и $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$ до термовакуумной обработки. Сохранение на $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$ одной из полос терминальных ОН-групп (3740 см^{-1}) при отсутствии полосы адсорбированного CO , соответствующей низкокоординированным центрам Ti^{4+} (2206 см^{-1}), говорит о присутствии на TiO_2 , как минимум, нескольких типов центров привития фтора к поверхности: терминальных ОН-групп в различном координационном окружении (полосы при 3715 и 3740 см^{-1}) и низкокоординированных центров Ti^{4+} . Помимо этого возможно частичное замещение мостиковых ОН-групп (что косвенно подтверждается имеющимися спектрами) и поверхностных ионов O^{2-} на F^- . Задача точного определения центров нахождения фтора на поверхности TiO_2 достаточно интересна, однако требует применения комплекса физико-химических методов и моделирования и в данной работе она была затронута лишь на уровне явления.

5.5.3 Образование пероксо-частиц

В связи с предложенным автором рассмотрением пероксо-частиц как важнейших интермедиатов фотокаталитического окисления представляло интерес сравнить образование этих частиц на образцах на F/TiO_2 , полученных разными способами. На рисунке 57 представлены разностные ИК-спектры на просвет образцов $\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$ и $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$ в ходе их облучения УФ-светом на воздухе. В таблице 8 представлены результаты измерения фотосорбции кислорода на $\text{NaF}+\text{H}^+/\text{TiO}_2$ и чистом TiO_2 .

Из рисунка 57 виден рост в характеристичной области О-О колебаний пероксидов ($800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) как на чистом, так и на F -модифицированном TiO_2 при УФ-облучении. Можно отметить некоторые особенности представленных ИК-спектров. Во-первых, спектры недопированного TiO_2 имеют хорошо различимую полосную структуру пероксидов с отчетливыми пиками. В отличие от этого, полосы поглощения пероксо-частиц на F/TiO_2 значительно шире, особенно для катализатора $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiO}_2$, где полосы со значением волновых чисел выше 924 см^{-1} не проявляются в спектрах даже в виде плеч. Кроме того, можно рассматривать различия в скорости роста полосы, которая выше для допированных образцов. Во-вторых, общее количество пероксо-частиц больше для допированных образцов, хотя на

образцах F/TiO₂ заметно уменьшение интенсивности (возможно, сдвиг) некоторых сильных полос (852, 912 см⁻¹), присутствующих на чистом TiO₂.

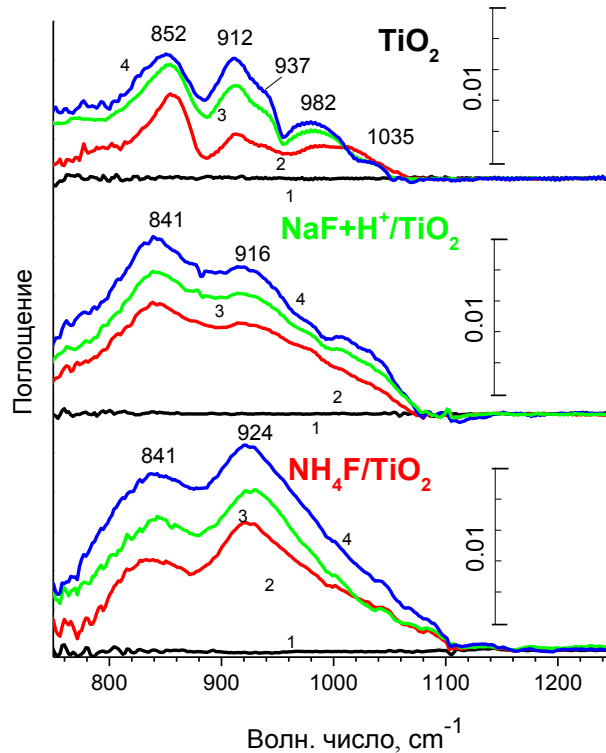


Рисунок 57 – Разностные ИК-спектры чистого и фтор-модифицированного TiO₂ до (**1**) и после УФ-облучения на воздухе в течение 45(**2**), 90 (**3**), 135 (**4**) минут.

Стоит отметить, что для NaF+H⁺/TiO₂ увеличение интенсивность полос пероксидов в полученных спектрах хорошо согласуются с результатами по фотосорбции кислорода (табл. 8). В-третьих, различие между двумя допированными образцами проявляется в отношении полос при 841 см⁻¹ и 916 (924 см⁻¹). Как обсуждалось в главе 4 точное приписание наблюдаемых полос конкретным пероксо-структурам представляется затруднительной задачей и может быть решена только с привлечением дополнительных методов исследования, включая квантово-химические расчеты. Однако имеющиеся данные явно указывают на сильную взаимосвязь между структурой поверхности F/TiO₂, образованием пероксидных частиц и каталитической активностью в отношении различных органических соединений.

Таблица 8 – Поверхностная концентрация фотосорбированного кислорода на чистом и модифицированном фтором диоксиде титана (предварительное вакуумирование при 60 °С) после УФ-облучения в среде кислорода в течение 1 часа.

Образец	TiO ₂	F/TiO ₂ -100
Поверхностная концентрация фотосорбированного кислорода (θ_{O_2}) на освещенном катализаторе (мол-л O ₂ /нм ²)	0.32	0.59

5.6 Заключение к главе 5

Подводя итог можно заключить, что для фотокаталитического окисления летучих органических соединений перспективным выглядит применение допированного фтором диоксида титана. Модифицирование TiO_2 фтором приводит к существенным изменениям структуры поверхности катализатора, таким как увеличение количества адсорбированной воды, удаление терминальных ОН-групп, блокирование четырех-координированных центров Ti^{4+} . В результате этих изменений, сильно меняется и фотокаталитическая активность катализатора, увеличиваясь для одних соединений и уменьшаясь для других. В работе предложен простой способ модифицирования коммерчески доступного TiO_2 путем обработки диоксида титана подкисленным раствором NaF , позволяющий увеличить фотокаталитическую активность катализатора в удалении продуктов неполного окисления, и обеспечивающий таким образом значительный прогресс в решении одной из важнейших проблем фотокаталитических систем очистки воздуха.

Любопытно, что термообработка ($350\text{ }^\circ\text{C}$) образцов F/TiO_2 может приводить к ещё более глубоким изменениям в структуре поверхности (удаление мостиковых ОН-групп и блокирование регулярных пяти-координированных центров Ti^{4+}). Этот факт не востребован с точки зрения экологического фотокатализа, но может представлять интерес в других областях гетерогенного катализа.

Способ получения фтор-модифицированного TiO_2 влияет как на структуру поверхности катализатора, так и на его каталитические свойства. Отличия в ИК-спектрах образцов, полученных разными способами позволяют говорить о существовании нескольких центров привития фтора к поверхности TiO_2 , оказывающих различное влияние на фотокаталитическую активность катализатора. При этом на поверхности F/TiO_2 изменяется состав и количество пероксидных частиц при УФ-облучении, что является дополнительным подтверждением участия пероксидных частиц в качестве активных интермедиатов фотокаталитического окисления.

Основные результаты и выводы:

1. Впервые обнаружено, что при увеличении покрытия адсорбированной водой от нулевого значения до одного монослоя начальная скорость фотокаталитического окисления СО 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 СО на TiO_2 (H_2O , ОН-группы TiO_2 , решеточный кислород катализатора, фотосорбированный O_2 в отсутствие/присутствии адсорбированной воды, H_2O_2). Предложена схема фотокаталитического окисления СО на поверхности гидратированного диоксида титана, ключевыми стадиями которой являются фотостимулированное образование поверхностных пероксидных частиц и их дальнейшее взаимодействие с СО.
3. С помощью разработанной методики регистрации ИК-спектров порошковых веществ в низкочастотной области впервые экспериментально показано образование поверхностных пероксидных частиц в системе «гидратированный TiO_2 – 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 CeO_2 , а в случае ZnO образуются лишь в небольших количествах.
4. На примере реакций окисления СО и этанола установлено, что поверхностные пероксидные частицы являются окислительными интермедиатами фотокаталитического окисления на TiO_2 в присутствии адсорбированной воды.
5. Получены модифицированные фтором образцы TiO_2 , обладающие высокой фотокаталитической активностью в окислении типичных трудноудаляемых полупродуктов (ацетальдегид, уксусная и муравьиная кислоты), образуемых при фотокаталитической очистке воздуха от разнообразных летучих органических соединений. Разработанная методика допирования TiO_2 фтором позволяет значительно улучшить свойства применяющегося коммерческого диоксида титана и достаточно проста в реализации.
6. Проведен анализ изменений поверхностных центров TiO_2 при фторировании. Обнаружено, что допирование поверхности диоксида титана фтором приводит к частичной перестройке поверхности, затрагивающей дефектные центры Ti^{4+} и гидроксильный покров, а также к увеличению количества адсорбированной воды. Установлено, что допирование диоксида титана фтором способствует образованию бóльшего количества пероксидных частиц на поверхности катализатора при УФ-облучении по сравнению с чистым TiO_2 .

Список использованных сокращений

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал

ФКО – фотокаталитическое окисление

ИЭТ – изоэлектрическая точка

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ЛОС – летучие органические соединения

ОВ – относительная влажность

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ИКСДО – Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения

Список литературы:

1. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book) [Электронный ресурс]. – URL: <https://goldbook.iupac.org/>.
2. Parmon V.N. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. / V.N. Parmon // *Catal. Today*. – 1997. – Vol. 39. – № 3. – P. 137-144.
3. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature*. – 1972. – Vol. 238. – № 5358. – P. 37-38.
4. Shaw M.H. Photoredox Catalysis in Organic Chemistry / M.H. Shaw, J. Twilton, D.W.C. MacMillan // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 81. – № 16. – P. 6898-6926.
5. Артемьев Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ: учебное пособие. / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. – Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1999. – 304 p.
6. Lang X. Selective Aerobic Oxidation Mediated by TiO₂ Photocatalysis / X. Lang, W. Ma, C. Chen // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – Vol. 47. – № 2. – P. 355-363.
7. Friedmann D. Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives / D. Friedmann, A. Hakki, H. Kim, W. Choi, D. Bahnemann // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – № 20. – P. 5391-5411.
8. Scaife D.E. Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar-Energy / D.E. Scaife // *Solar Energy*. – 1980. – Vol. 25. – № 1. – P. 41-54.
9. Gleria M. Charge transfer processes at large band gap semiconductor electrodes: reactions at SiC-electrodes / M. Gleria, R. Memming // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1975. – Vol. 65. – № 1. – P. 163-175.
10. Choi W. Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications / W. Choi // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2006. – Vol. 10. – № 1. – P. 16-28.
11. Chen S. Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution / S. Chen, L.W. Wang // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 18. – P. 3659-3666.
12. Ohtani B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics / B. Ohtani // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – № 5. – P. 1788-1797.
13. Ohtani B. Revisiting the Original Works Related to Titania Photocatalysis: A Review of Papers in the Early Stage of Photocatalysis Studies / B. Ohtani // *Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 82. – № 6. – P. 414-425.
14. Beranek R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials / R. Beranek // *Advances in Physical Chemistry*. – 2011. – № 4. – P. 80-83.
15. Kavan L. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase / L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – Vol. 118. – № 28. – P. 6716-6723.
16. Beranek R. From Photocatalysis to Optoelectronic Switches: Studies of Visible Light Active Photoelectrodes Based on Surface-Modified Titanium Dioxide / R. Beranek. – 2007. – 151 p.
17. Справочник химика, Т. 3 / ed. Б.П. Никольский. – второе изд. – Москва, Ленинград: Изд-во "Химия," 1965. – 1008 p.
18. Jafari T. Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances / T. Jafari, E. Moharreri, A.S. Amin, R. Miao, W. Song, S.L. Suib // *Molecules*. – 2016. – Vol. 21. – № 7.
19. Low J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review / J. Low, B. Cheng, J. Yu // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 392. – P. 658-686.

20. Medford A.J. Photon-Driven Nitrogen Fixation: Current Progress, Thermodynamic Considerations, and Future Outlook / A.J. Medford, M.C. Hatzell // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7. – № 4. – P. 2624-2643.
21. Gratzel M. Photoelectrochemical cells / M. Gratzel // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – P. 338-344.
22. Hoffmann M.R. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – № 1. – P. 69-96.
23. Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A.L. Linsebigler, J.T. Yates Jr, G. Lu // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – № 3. – P. 735-758.
24. Fujishima A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 1. – № 1. – P. 1-21.
25. Fujishima A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk // *Surface Science Reports*. – 2008. – Vol. 63. – № 12. – P. 515-582.
26. Ochiai T. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification / T. Ochiai, A. Fujishima // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 13. – № 4. – P. 247-262.
27. Schneider J. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials / J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 19. – P. 9919-9980.
28. Pichat P. Photocatalysis and Water Purification. From Fundamentals to Recent Applications / P. Pichat; ed. P. Pichat. – WILEY-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. – 422 p.
29. Pichat P. Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Potential / P. Pichat. – 2016.
30. Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C.L. Huisman, a. Reller // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 32. – № 1-2. – P. 33-177.
31. Korovin E. UV-LED TiO₂ photocatalytic oxidation of acetone vapor: Effect of high frequency controlled periodic illumination / E. Korovin, D. Selishchev, A. Besov, D. Kozlov // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 163. – P. 143-149.
32. Tokode O.I. Effect of controlled periodic-based illumination on the photonic efficiency of photocatalytic degradation of methyl orange / O.I. Tokode, R. Prabhu, L. a. Lawton, P.K.J. Robertson // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 290. – P. 138-142.
33. Zhang Z. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces / Z. Zhang, J.T. Yates // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – № 10. – P. 5520-5551.
34. Lüth H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films / H. Lüth. – 6 ed. – Springer, 2015. – 589 p.
35. Hagfeldt A. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems / A. Hagfeldt, M. Grätzel // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – № 1. – P. 49-68.
36. Albery W.J. The Transport and Kinetics of Photogenerated Carriers in Colloidal Semiconductor Electrode Particles / W.J. Albery, P.N. Bartlett // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1984. – Vol. 131. – № 2. – P. 315.
37. Ohno T. Unique Effects of Iron(III) Ions on Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Titanium Dioxide / T. Ohno, D. Haga, K. Fujihara, K. Kaizaki, M. Matsumura // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101. – № 33. – P. 6415-6419.
38. Fujihara K. Time-resolved photoluminescence of particulate TiO₂ photocatalysts suspended in aqueous solutions / K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, M. Matsumura // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2000. – Vol. 132. – № 1-2. – P. 99-104.
39. Yi Z. Effect of external bias voltage and coating thickness on the photocatalytic activity of

- thermal sprayed TiO₂ coating / Z. Yi, C. Guofeng, W. Ma, W. Wei // *Progress in Organic Coatings*. – 2008. – Vol. 61. – № 2-4. – P. 321-325.
40. Михеева Э.П. Влияние Электрического Поля на Хемосорбционные и Каталитические Свойства Полупроводниковых Катализаторов / Э.П. Михеева // *Успехи Химии*. – 1989. – Vol. 58. – P. 881-907.
 41. Pacchioni G. Electric field effects in heterogeneous catalysis / G. Pacchioni, J.R. Lomas, F. Illas // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – Vol. 119. – № 1-3. – P. 263-273.
 42. Deshlahra P. Direct control of electron transfer to the surface-CO bond on a Pt/TiO₂ catalytic diode / P. Deshlahra, W.F. Schneider, G.H. Bernstein, E.E. Wolf // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 41. – P. 16459-16467.
 43. Guise O. Direct measurement of the direction of interface motion in the oxidation of metals and covalent solids—Al(111) and Si(100) oxidation with O₂ at 300 K / O. Guise, J. Levy, J.T. Yates // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 496. – № 2. – P. 426-430.
 44. Kislov N. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO : Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO / N. Kislov, J. Lahiri, H. Verma, D.Y. Goswami, E. Stefanakos, M. Batzill // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – № 7. – P. 3310-3315.
 45. Liu G. Titanium dioxide crystals with tailored facets / G. Liu, H.G. Yang, J. Pan, Y.Q. Yang, G.Q.M. Lu, H.M. Cheng // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 19. – P. 9559-9612.
 46. Liu L. Engineering Coexposed {001} and {101} Facets in Oxygen-Deficient TiO₂ Nanocrystals for Enhanced CO₂ Photoreduction under Visible Light / L. Liu, Y. Jiang, H. Zhao, J. Chen, J. Cheng, K. Yang, Y. Li // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – № 2. – P. 1097-1108.
 47. Zhang Z. Effect of adsorbed donor and acceptor molecules on electron stimulated desorption: O₂/TiO₂(110) / Z. Zhang, J.T. Yates // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – Vol. 1. – № 14. – P. 2185-2188.
 48. Zhang Z. Electron-Mediated CO Oxidation on the TiO₂(110) Surface during Electronic Excitation / Z. Zhang, J.T. Yates Jr // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 37. – P. 12804-12807.
 49. Ma S. Anatase-Selective Photoluminescence Spectroscopy of P25 TiO₂ Nanoparticles: Different Effects of Oxygen Adsorption on the Band Bending of Anatase / S. Ma, M.E. Reish, Z. Zhang, I. Harrison, J.T. Yates // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121. – № 2. – P. 1263-1271.
 50. Warren D.S. Apparent semiconductor type reversal in anatase TiO₂ nanocrystalline films / D.S. Warren, Y. Shapira, H. Kisch, A.J. Mcquillan // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – № 39. – P. 14286-14289.
 51. Pichat P. Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO₂: Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C1–C3 carbonyl pollutants / P. Pichat // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 99. – № 3-4. – P. 428-434.
 52. Lyklema J. Nomenclature, symbols, definitions and measurements for electrified interfaces in aqueous dispersions of solids (Recommendations 1991) / J. Lyklema // *Pure and Applied Chemistry*. – 1991. – Vol. 63. – № 6. – P. 895-906.
 53. Waegele M.M. How surface potential determines the kinetics of the first hole transfer of photocatalytic water oxidation / M.M. Waegele, X. Chen, D.M. Herlihy, T. Cuk // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – № 30. – P. 10632-10639.
 54. Vohra M.S. Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium / M.S. Vohra, S. Kim, W. Choi // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2003. – Vol. 160. – № 1-2. – P. 55-60.
 55. Fukuzawa S. Photoadsorption and photodesorption of oxygen on titanium dioxide. / S. Fukuzawa, K.M. Sancier, T. Kwan // *Journal of Catalysis*. – 1968. – Vol. 11. – № 4. – P. 364-369.

56. Cornaz P.F. Surface Co-ordination of Oxygen on Oxygen-Deficient TiO₂ and MoO₃ as Revealed by E.S.R.-measurements / P.F. Cornaz, J.H.C. van Hoof, F.J. Pluijm, G.C.A. Schuit. – 1966. – P. 290-304.
57. Che M. Characterization and Reactivity of Mononuclear Oxygen Species / M. Che, A.J. Tench // *Advances in Catalysis*. – 1983. – Vol. 31. – P. 77-133.
58. Никиша В.. Фотоиндуцированные Сигналы ЭПР в SiO₂/TiO₂ и Гомомолекулярный Изотопный Обмен Кислорода / В.. Никиша, С.. Сурин, Б.Н. Шелимов, В.Б. Казанский // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1974. – Vol. 1. – № 2. – P. 141-147.
59. Kaliaguine S.L. Reactions of methane and ethane with hole centers O- / S.L. Kaliaguine, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky // *Journal of Catalysis*. – 1978. – Vol. 55. – № 3. – P. 384-393.
60. Gonzalez-Elipe A.R. Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO₂ surfaces. Part 2. Study of radical intermediates by electron paramagnetic resonance / A.R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, J. Soria // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. – 1979. – Vol. 75. – P. 748-761.
61. Shelimov B.N. Electron spin resonance study of 17O-containing species adsorbed on V₂O₅ supported on silica / B.N. Shelimov, C. Naccache, M. Che // *Journal of Catalysis*. – 1975. – Vol. 37. – № 2. – P. 279-286.
62. Meriaudeau P. Electron paramagnetic resonance investigation of oxygen photoadsorption and its reactivity with carbon monoxide on titanium dioxide: the O₃⁻ species / P. Meriaudeau, J.C. Vadrine // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. – 1976. – Vol. 72. – P. 472-480.
63. Nikisha V. Studies of isotopic exchange in molecular oxygen on silica-supported vanadium pentoxide at low temperatures / V. Nikisha, B. Shelimov, V.A. Shvets, A.P. Griva, V. Kazansky // *Journal of Catalysis*. – 1973. – Vol. 28. – № 2. – P. 230-235.
64. Shelimov B.N. Selective photoreduction of molybdenum ions supported on silica / B.N. Shelimov, A.N. Pershin, V.B. Kazansky // *Journal of Catalysis*. – 1980. – Vol. 64. – № 2. – P. 426-436.
65. Kazansky V.B. Low Temperature Photoreduction-A New Approach to Preparation of Low-Coordinated Ions of Transition Metals on Surface of Oxide Catalysts / V.B. Kazansky, A.N. Pershin, B.N. Shelimov // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1981. – Vol. 7. – P. 1210-1223.
66. Subbotina I.R. Selective Photocatalytic Reduction of Nitric Oxide by Carbon Monoxide over Silica-Supported Molybdenum Oxide Catalysts / I.R. Subbotina, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, A.A. Lisachenko, M. Che, S. Coluccia // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 184. – № 2. – P. 390-395.
67. Tanaka K. Adsorbed oxygen species on zinc oxide in the dark and under illumination / K. Tanaka, G. Blyholder // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1972. – Vol. 76. – № 22. – P. 3184-3187.
68. Tanaka K. Photocatalytic Reaction on Zinc Oxide. II. Oxidation of Carbon Monoxide with Nitrous Oxide and Oxygen / K. Tanaka, G. Blyholder // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1972. – Vol. 76. – № 13. – P. 1807-1814.
69. Doerffler W. Heterogeneous Photocatalysis II. The Mechanism of the Carbon Monoxide Oxidation at Dark and Illuminated Zinc Oxide Surfaces / W. Doerffler, K. Hauffe // *Journal of Catalysis*. – 1964. – Vol. 3. – № 1064. – P. 171-178.
70. Anpo M. Photocatalysis on Small Particle TiO₂ catalysts. Reaction Intermediates and Reaction Mechanisms / M. Anpo // *Research on Chemical Intermediates*. – 1989. – Vol. 11. – P. 67-106.
71. Howe R.F. EPR study of hydrated anatase under UV irradiation / R.F. Howe, M. Gratzel // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91. – № 14. – P. 3906.

72. Berger T. Light-induced charge separation in anatase TiO₂ particles / T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T.L. Thompson, J.T. Yates // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – № 13. – P. 6061-6068.
73. Coronado J.M. EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation / J.M. Coronado, A.J. Maira, J.C. Conesa, K.L. Yeung, V. Augugliaro, J. Soria // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – № 12. – P. 5368-5374.
74. Berger T. Charge trapping and photoadsorption of O₂ on dehydroxylated TiO₂ nanocrystals - An electron paramagnetic resonance study / T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger // *ChemPhysChem*. – 2005. – Vol. 6. – № 10. – P. 2104-2112.
75. Anpo M. ESR and photoluminescence evidence for the photocatalytic formation of hydroxyl radicals on small TiO₂ particles. / M. Anpo, T. Shima, Y. Kubokawa // *Chemistry Letters*. – 1985. – № 12. – P. 1799-1802.
76. Micic O.I. Trapped holes on titania colloids studied by electron paramagnetic resonance / O.I. Micic, Y. Zhang, K.R. Cromack, A.D. Trifunac, M.C. Thurnauer // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97. – № 28. – P. 7277-7283.
77. Ke S.C. Low temperature kinetics and energetics of the electron and hole traps in irradiated TiO₂ nanoparticles as revealed by EPR spectroscopy / S.C. Ke, T.C. Wang, M.S. Wong, N.O. Gopal // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 24. – P. 11628-11634.
78. Attwood A.L. An EPR study of thermally and photochemically generated oxygen radicals on hydrated and dehydrated titania surfaces / A.L. Attwood, D.M. Murphy, J.L. Edwards, T.A. Egerton, R.W. Harrison // *Research on Chemical Intermediates*. – 2003. – Vol. 29. – № 5. – P. 449-465.
79. Bickley R.I., Stone F.S. Photoadsorption and Photocatalysis at Rutile Surfaces. I. Photoadsorption of Oxygen / F.S. Bickley R.I., Stone // *Journal of Catalysis*. – 1973. – Vol. 31. – № 3. – P. 389-397.
80. Munuera G. Photo-Adsorption of Oxygen on Acid and Basic TiO₂ Surfaces / G. Munuera, A.R. Gonzalez-Elipe, V. Rives-Arnau, A. Navio, P. Malet, J. Soria, J.C. Conesa, J. Sanz // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1985. – Vol. 21. – P. 113-126.
81. Munuera G. Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO₂ surfaces. Part 1.-Role of hydroxyl groups in photo-adsorption / G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. – 1979. – Vol. 75. – P. 736-747.
82. Chen H. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry / H. Chen, C.E. Nanayakkara, V.H. Grassian // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – № 11. – P. 5919-5948.
83. Mo J. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review / J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao // *Atmospheric Environment*. – 2009. – Vol. 43. – № 14. – P. 2229-2246.
84. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // *Surface Science Reports*. – 2003. – Vol. 48. – № 5-8. – P. 53-229.
85. Turchi C.S. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack / C.S. Turchi, D.F. Ollis // *Journal of Catalysis*. – 1990. – Vol. 122. – № 1. – P. 178-192.
86. Wolfrum E.J. The UV-H₂O₂ process: quantitative EPR determination of radical concentrations / E.J. Wolfrum, D.F. Ollis, P.K. Lim, M. a. Fox // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1994. – Vol. 78. – № 3. – P. 259-265.
87. Hodgson A.T. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications / A.T. Hodgson, H. Destailats, D.P. Sullivan, W.J. Fisk // *Indoor Air*. – 2007. – Vol. 17. – № 4. – P. 305-316.
88. Jaeger C.D. Spin Trapping and Electron Spin Resonance Detection of Radical Intermediates in

- the Photodecomposition of Water at TiO₂ Particulate Systems / C.D. Jaeger, A.J. Bard // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1979. – Vol. 83. – № 24. – P. 3146-3152.
89. Ceresa E.M. An ESR study on the photoreactivity of TiO₂ pigments / E.M. Ceresa, L. Burlamacchi, M. Visca // *Journal of Materials Science*. – 1983. – Vol. 18. – № 1. – P. 289-294.
 90. Park J.S. Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface-fluorinated TiO₂ / J.S. Park, W. Choi // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – № 26. – P. 11523-11527.
 91. Lee M.C. Solid phase photocatalytic reaction on the Soot/TiO₂ interface: The role of migrating OH radicals / M.C. Lee, W. Choi // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106. – № 45. – P. 11818-11822.
 92. Salvador P. On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with TiO₂ aqueous suspensions: A revision in the light of the electronic structure of adsorbed water / P. Salvador // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – № 45. – P. 17038-17043.
 93. Nosaka Y. Photocatalytic \cdot OH radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods / Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa, A.Y. Nosaka // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 5. – № 20. – P. 4731-4735.
 94. Fernández-Castro P. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes: Role and review of the determination methods of reactive oxygen species / P. Fernández-Castro, M. Vallejo, M.F. San Román, I. Ortiz // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2015. – Vol. 90. – № 5. – P. 796-820.
 95. Kondrakov A.O. Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO₂ suspensions: An isotope labeling study / A.O. Kondrakov, A.N. Ignatev, V.V. Lunin, F.H. Frimmel, S. Bräse, H. Horn // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015.
 96. Hirakawa T. Photocatalytic reactivity for O₂⁻ and OH radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition / T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 325. – № 1. – P. 105-111.
 97. Nosaka Y. Understanding Hydroxyl Radical (\cdot OH) Generation Processes in Photocatalysis / Y. Nosaka, A. Nosaka // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1. – № 2. – P. 356-359.
 98. Kormann C. Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand / C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann // *Environmental Science & Technology*. – 1988. – Vol. 22. – № 7. – P. 798-806.
 99. Munuera G. Photogeneration of singlet oxygen from TiO₂ surfaces / G. Munuera, A. Navio, V. Rives-Arnau // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*. – 1981. – Vol. 77. – № 11. – P. 2747.
 100. Володин А.М. АНИОН РАДИКАЛЫ О⁻ – НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ : ОБРАЗОВАНИЕ , СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ С ИХ УЧАСТИЕМ / А.М. Володин, С.Е. Мальхин, Г.М. Жидомиров. – 2011. – P. 615-629.
 101. Nakamura R. Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO₂ (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements / R. Nakamura, Y. Nakato // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 4. – P. 1290-1298.
 102. Kakuma Y. Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water / Y. Kakuma, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – № 28. – P. 18691-18698.
 103. Vorontsov A. V. Opposite effect of gas phase H₂O₂ on photocatalytic oxidation of acetone and benzene vapors / A. V. Vorontsov // *Catalysis Communications*. – 2007. – Vol. 8. – № 12. – P. 2100-2104.
 104. Hirakawa T. An approach to elucidating photocatalytic reaction mechanisms by monitoring

- dissolved oxygen: Effect of H₂O₂ on photocatalysis / T. Hirakawa, C. Koga, N. Negishi, K. Takeuchi, S. Matsuzawa // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol. 87. – № 1-2. – P. 46-55.
105. Sahel K. Hydrogen peroxide and photocatalysis / K. Sahel, L. Elsellami, I. Mirali, F. Dappozze, M. Bouhent, C. Guillard // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 188. – P. 106-112.
106. Nosaka Y. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension / Y. Nosaka, T. Daimon, A.Y. Nosaka, Y. Murakami // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 6. – № 11. – P. 2917.
107. Daimon T. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence / T. Daimon, Y. Nosaka // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – № 11. – P. 4420-4424.
108. Nosaka Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis / Y. Nosaka, A.Y. Nosaka // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117. – № 17. – P. 11302-11336.
109. Henderson M.A. Characterization of the Active Surface Species Responsible for UV-Induced Desorption of O₂ from the Rutile TiO₂ (110) Surface / M.A. Henderson, M. Shen, Z.-T. Wang, I. Lyubinsky // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – № 110. – P. 5774-5784.
110. Che M. Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces / M. Che, A.J. Tench // *Advances in Catalysis*. – 1983. – Vol. 32. – P. 1-148.
111. Mattioli G. Reaction intermediates in the photoreduction of oxygen molecules at the (101) TiO₂ (anatase) surface / G. Mattioli, F. Filippone, A.A. Bonapasta // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 142. – P. 13772-13780.
112. Filippone F. Reaction intermediates and pathways in the photoreduction of oxygen molecules at the (101) TiO₂ (anatase) surface / F. Filippone, G. Mattioli, A. Amore. – 2007. – Vol. 129. – № 101. – P. 169-176.
113. Nakamura R. In situ FTIR studies of primary intermediates of photocatalytic reactions on nanocrystalline TiO₂ films in contact with aqueous solutions. / R. Nakamura, A. Imanishi, K. Murakoshi, Y. Nakato // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 24. – P. 7443-7450.
114. Tsuji E. In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase TiO₂ Particle during Oxygen Photoevolution Reaction / E. Tsuji, K. Fukui, A. Imanishi // *Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 79. – № 10. – P. 787-789.
115. The chemistry of peroxides. Volume 2. Part 1 / ed. Z. Rappoport. – John Wiley & Sons, Ltd, 2006. – 1525 p.
116. Сергиенко В.С. Структурные особенности строения пероксокомплексов переходных металлов IV и V групп. Обзор / В.С. Сергиенко // *Кристаллография*. – 2004. – Vol. 49. – № 6. – P. 1003-1024.
117. Reynolds M.S. Oxygen-17 NMR, Electronic, and Vibrational Spectroscopy of Transition Metal Peroxo Complexes: Correlation with Reactivity / M.S. Reynolds, A. Butler // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – Vol. 35. – № 8. – P. 2378-2383.
118. Vaska L. Dioxygen-Metal Complexes: Toward a Unified View / L. Vaska // *Accounts of Chemical Research*. – 1976. – Vol. 9. – № 100. – P. 175-183.
119. Prestipino C. Equilibria between Peroxo and Hydroperoxo Species in the Titanosilicates: An In Situ High-Resolution XANES Investigation / C. Prestipino, F. Bonino, S. Usseglio, A. Damin, A. Tasso, M.G. Clerici, S. Bordiga, F. D'Acapito, A. Zecchina, C. Lamberti // *ChemPhysChem*. – 2004. – Vol. 5. – № 11. – P. 1799-1804.
120. Bonino F. Ti-Peroxo Species in the TS-1/H₂O₂/H₂O System / F. Bonino, A. Damin, G. Ricchiardi, M. Ricci, G. Spano, R.D. Aloisio, A. Zecchina, C. Lamberti, C. Prestipino, S. Bordiga

- // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – № 11. – P. 3573-3583.
121. Bordiga S. Resonance Raman effects in TS-1: the structure of Ti(IV) species and reactivity towards H₂O, NH₃ and H₂O₂: an in situ study / S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, G. Ricchiardi, A. Zecchina, R. Tagliapietra, C. Lamberti // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 5. – № 20. – P. 4390.
 122. Xiong G. The roles of different titanium species in TS-1 zeolite in propylene epoxidation studied by in situ UV Raman spectroscopy / G. Xiong, Y. Cao, Z. Guo, Q. Jia // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – P. 190-196.
 123. Kholdeeva O.A. First Isolated Active Titanium Peroxo Complex: Characterization and Theoretical Study / O.A. Kholdeeva, T.A. Trubitsina, R.I. Maksimovskaya, A. V. Golovin, W.A. Neiwert, B.A. Kolesov, X. Lopez, J.M. Poblet // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – Vol. 43. – № 7. – P. 2284-2292.
 124. Kholdeeva O.A. Titanium- and zirconium-monosubstituted polyoxometalates as molecular models for studying mechanisms of oxidation catalysis / O.A. Kholdeeva, R.I. Maksimovskaya // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 262. – № 1-2. – P. 7-24.
 125. Antonova N.S. Mechanistic insights into alkene epoxidation with H₂O₂ by Ti- and other TM-containing polyoxometalates: Role of the metal nature and coordination environment / N.S. Antonova, J.J. Carbó, U. Kortz, O.A. Kholdeeva, J.M. Poblet // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 21. – P. 7488-7497.
 126. Kholdeeva O.A. Hydrogen peroxide activation over TiIV: What have we learned from studies on ti-containing polyoxometalates? / O.A. Kholdeeva // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – № 10-11. – P. 1595-1605.
 127. Jiménez-Lozano P. Alkene Epoxidation Catalyzed by Ti-Containing Polyoxometalates: Unprecedented β -Oxygen Transfer Mechanism / P. Jiménez-Lozano, I.Y. Skobelev, O.A. Kholdeeva, J.M. Poblet, J.J. Carbó // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 55. – № 12. – P. 6080-6084.
 128. Boonstra A.H. Adsorption of Hydrogen Peroxide on the Surface of Titanium Dioxide / A.H. Boonstra, C.A.H.A. Mutsaers // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1975. – Vol. 79. – № 19. – P. 1940-1943.
 129. Yang C. UV-Assisted Removal of Inactive Peroxide Species for Sustained Epoxidation of Cyclooctene on Anatase TiO₂ / C. Yang, X. Lang, W. Ma, C. Chen, H. Ji, J. Zhao // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – P. 6277-6282.
 130. Ohno T. TiO₂-Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by H₂O₂ under Visible Light / T. Ohno, Y. Masaki, S. Hirayama, M. Matsumura // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 204. – № 1. – P. 163-168.
 131. Li Y.F. Mechanism and activity of photocatalytic oxygen evolution on titania anatase in aqueous surroundings / Y.F. Li, Z.P. Liu, L. Liu, W. Gao // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 37. – P. 13008-13015.
 132. Давыдов А.А. Изучение Адсорбции Кислорода на Восстановленной Двуокиси Титана Методами ИК-спектроскопии и ЭПР / А.А. Давыдов, М.П. Комарова, В.Ф. Ануфриенко, Н.Г. Максимов // *Кинетика И Катализ*. – 1973. – Vol. 14. – № 6. – P. 1519-1523.
 133. Lin W. Photochemical and FT-IR probing of the active site of hydrogen peroxide in Ti silicalite sieve / W. Lin, H. Frei // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – № 31. – P. 9292-9298.
 134. Wang L. In situ UV Raman spectroscopic study on the reaction intermediates for propylene epoxidation on TS-1 / L. Wang, G. Xiong, J. Su, P. Li, H. Guo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – № 16. – P. 9122-9131.
 135. Li C. Dioxygen Adsorption on Well-Outgassed and Partially Reduced Cerium Oxide Studied by FT-IR / C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi // *Journal of the American Chemical Society*. –

1989. – Vol. 111. – № 20. – P. 7683-7687.
136. Hetherington III W.M. CARS SPECTRUM OF O₂- FORMED BY THE TRAPPING OF PHOTO-GENERATED ELECTRONS ON A ZnO SURFACE / W.M. Hetherington III, E.W. Koenig, W.M.K.P. Wijekoon // *Chemical Physics Letters*. – 1987. – Vol. 134. – № 3. – P. 203-208.
137. Munuera G. Spectroscopic characterisation and photochemical behaviour of a titanium hydroxyperoxo compound / G. Munuera, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Fernandez, P. Malet, J.P. Espinos // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1989. – Vol. 85. – № 6. – P. 1279-1290.
138. Wu X. Oxygen vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the TiO₂(110) surface / X. Wu, A. Selloni, M. Lazzeri, S. Nayak // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – № 24. – P. 1-4.
139. Aschauer U. Peroxide and superoxide states of adsorbed O₂ on anatase TiO₂ (101) with subsurface defects / U. Aschauer, J. Chen, A. Selloni // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – № 40. – P. 12956.
140. Li Y. Adsorption and Reactions of O₂ on Anatase TiO₂ / Y. Li, U. Aschauer, J. Chen, A. Selloni // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – Vol. 47. – P. 3361-3368.
141. Li Y.F. Pathway of Photocatalytic Oxygen Evolution on Aqueous TiO₂ Anatase and Insights into the Different Activities of Anatase and Rutile / Y.F. Li, A. Selloni // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – № 7. – P. 4769-4774.
142. Li Y.F. Theoretical study of interfacial electron transfer from reduced anatase TiO₂(101) to adsorbed O₂ / Y.F. Li, A. Selloni // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 24. – P. 9195-9199.
143. Setvín M. Reaction of O₂ with subsurface oxygen vacancies on TiO₂ anatase (101). / M. Setvín, U. Aschauer, P. Scheiber, Y.-F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold // *Science (New York, N.Y.)*. – 2013. – Vol. 341. – № 6149. – P. 988-91.
144. Yuan W. Real-Time Observation of Reconstruction Dynamics on TiO₂(001) Surface under Oxygen via an Environmental Transmission Electron Microscope / W. Yuan, Y. Wang, H. Li, H. Wu, Z. Zhang, A. Selloni, C. Sun // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16. – № 1. – P. 132-137.
145. Setvin M. Following the Reduction of Oxygen on TiO₂ Anatase (101) Step by Step / M. Setvin, U. Aschauer, J. Hulva, T. Simschitz, B. Daniel, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 30. – P. 9565-9571.
146. Chen J. Chemical dynamics of the first proton-coupled electron transfer of water oxidation on TiO₂ anatase. / J. Chen, Y.-F. Li, P. Sit, A. Selloni // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 50. – P. 18774-7.
147. Rohmann C. Direct monitoring of photo-induced reactions on well-defined metal oxide surfaces using vibrational spectroscopy / C. Rohmann, Y. Wang, M. Muhler, J. Metson, H. Idriss, C. Wöll // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – Vol. 460. – № 1-3. – P. 10-12.
148. Yates J.T. Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry / J.T. Yates // *Surface Science*. – 2009. – Vol. 603. – № 10-12. – P. 1605-1612.
149. Petrik N.G. Multiple nonthermal reaction steps for the photooxidation of CO to CO₂ on reduced TiO₂(110) / N.G. Petrik, G.A. Kimmel // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4. – № 3. – P. 344-349.
150. Damme H. Van. Photocatalytic properties of perovskites for H₂ and CO oxidation—Influence of ferroelectric properties / H. Van Damme, W.. Hall // *Journal of Catalysis*. – 1981. – Vol. 383. – P. 371-383.
151. Lisachenko A.A. Kinetic investigation of the photocatalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide at low pressure on silica-supported molybdenum oxide / A.A. Lisachenko, K.S.

- Chikhachev, M.N. Zakharov, L.L. Basov, B.N. Shelimov, I.R. Subbotina, M. Che, S. Coluccia // *Topics in Catalysis*. – 2002. – Vol. 20. – № 1-4. – P. 119-128.
152. Nagarjunan T.S. The Photooxidation of Carbon Monoxide on Zinc Oxide / T.S. Nagarjunan, J.G. Calvert // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68. – № 1. – P. 17-26.
153. Linsebigler A. CO Photooxidation on TiO₂ (110) / A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – № 16. – P. 6631-6636.
154. Yu J.C. Influence of Thermal Treatment on the Adsorption of Oxygen and Photocatalytic Activity of of TiO₂ P25 / J.C. Yu, J. Lin, D. Lo, S.K. Lam // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – № 18. – P. 7304-7308.
155. Sancier K.M. ESR Evidence of CO Oxidation by More Than One Oxygen Species Sorbed on ZnO / K.M. Sancier // *Journal of Catalysis*. – 1967. – Vol. 9. – № 4. – P. 331-335.
156. Einaga H. The stabilization of active oxygen species by Pt supported on TiO₂ / H. Einaga, A. Ogata, S. Futamura, T. Ibusuki // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 338. – № 4-6. – P. 303-307.
157. Anpo M. Quantum Chemical and Oxygen-18 Tracer Studies of the Activation of Oxygen in Photocatalytic Oxidation Reactions / M. Anpo, Y. Kubokawa, T. Fujii, S. Suzuki // *Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – Vol. 88. – № 12. – P. 2572-2575.
158. Lu G. The photochemical identification of two chemisorption states for molecular oxygen on TiO₂ (110) / G. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102. – № 7. – P. 3005-3008.
159. Petrik N.G. Reaction Kinetics of Water Molecules with Oxygen Vacancies on Rutile TiO₂(110) / N.G. Petrik, G.A. Kimmel // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 2. – № 110. – P. 23059-23067.
160. Berdahl P. Evaluation of titanium dioxide as a photocatalyst for removing air pollutants / P. Berdahl, H. Akbari. – Berkeley, 2008. – 33 pp. p.
161. Yu J.C. Ambient Air Treatment by Titanium Dioxide (TiO₂) Based Photocatalyst in Hong Kong. Technical Report / J.C. Yu. – Hong Kong, 2002. – 1-42 p.
162. Vorontsov A. V. TiO₂ photocatalytic oxidation: II. Gas-phase processes / A. V. Vorontsov, D. V. Kozlov, P.G. Smirniotis, V.N. Parmon // *Kinetics and Catalysis*. – 2005. – Vol. 46. – № 3. – P. 422-436.
163. Einaga H. Generation of active sites for CO photooxidation on TiO₂ by platinum deposition / H. Einaga, M. Harada, S. Futamura, T. Ibusuki // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – № 35. – P. 9290-9297.
164. Einaga H. Complete Oxidation of Benzene in Gas Phase by Platinized Titania Photocatalysts / H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – Vol. 35. – № 9. – P. 1880-1884.
165. Rosseler O. Enhanced CO photocatalytic oxidation in the presence of humidity by tuning composition of Pd-Pt bimetallic nanoparticles supported on TiO₂. / O. Rosseler, A. Louvet, V. Keller, N. Keller // *Chemical communications (Cambridge, England)*. – 2011. – Vol. 47. – № 18. – P. 5331-5333.
166. Hanst P.L. Carbon monoxide production in photooxidation of organic molecules in the air / P.L. Hanst, J.W. Spence, E.O. Edney // *Atmospheric Environment - Part A General Topics*. – 1980. – Vol. 14. – № 9. – P. 1077-1088.
167. Goodman A.L. Spectroscopic Study of Nitric Acid and Water Adsorption on Oxide Particles: Enhanced Nitric Acid Uptake Kinetics in the Presence of Adsorbed Water / A.L. Goodman, E.T. Bernard, V.H. Grassian // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – Vol. 105. – № 26. – P. 6443-6457.
168. Takeuchi K. Heterogeneous photochemical reactions of a propylene-nitrogen dioxide-metal

- oxide-dry air system / K. Takeuchi, T. Ibusuki // *Atmospheric Environment* (1967). – 1986. – Vol. 20. – № 6. – P. 1155-1160.
169. Dionysiou D. Photocatalysis : Applications / D. Dionysiou, G.L. Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann. – *Energy and*. – RSC, 2016. – 380 p.
170. Henderson M.A. Generation of organic radicals during photocatalytic reactions on TiO₂ / M.A. Henderson, N.A. Deskins, R.T. Zehr, M. Dupuis // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 279. – № 1. – P. 205-212.
171. Mamaghani A.H. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art / A.H. Mamaghani, F. Haghghat, C.S. Lee // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 203. – P. 247-269.
172. Hodgson A.T. Evaluation of Ultra-Violet Photocatalytic Oxidation (UVPCO) for Indoor Air Applications: Conversion of Volatile Organic Compounds at Low Part-per-Billion Concentrations / A.T. Hodgson, D.P. Sullivan, W.J. Fisk. – Berkeley, CA, USA, 2005.
173. Ji Y. A Comparative Theoretical Study of Proton-Coupled Hole Transfer for H₂O and Small Organic Molecules (CH₃OH, HCOOH, H₂CO) on the Anatase TiO₂(101) Surface / Y. Ji, B. Wang, Y. Luo // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 21457-21462.
174. Shen M. Role of Water in Methanol Photochemistry on Rutile TiO₂(110) / M. Shen, M.A. Henderson // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – № 35. – P. 18788-18795.
175. Walenta C.A. Ethanol photocatalysis on rutile TiO₂(110): the role of defects and water / C.A. Walenta, S.L. Kollmannsberger, J. Kiermaier, A. Winbauer, M. Tschurl, U. Heiz // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – № 35. – P. 22809-22814.
176. Nimlos M.R. Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: Pathways and kinetic modeling / M.R. Nimlos, E.J. Wolfrum, M.L. Brewer, J.A. Fennell, G. Bintner // *Environmental Science and Technology*. – 1996. – Vol. 30. – № 10. – P. 3102-3110.
177. Guo Q. Elementary photocatalytic chemistry on TiO₂ surfaces / Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, Z. Ren, H. Fan, X. Yang // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – Vol. 45. – № 13. – P. 3701-3730.
178. Liao L.F. Photooxidation of formic acid vs formate and ethanol vs ethoxy on TiO₂ and effect of adsorbed water on the rates of formate and formic acid photooxidation / L.F. Liao, W.C. Wu, C.Y. Chen, J.L. Lin // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105. – № 32. – P. 7678-7685.
179. Takeuchi M. Effect of H₂O vapor addition on the photocatalytic oxidation of ethanol, acetaldehyde and acetic acid in the gas phase on TiO₂ semiconductor powders / M. Takeuchi, J. Deguchi, S. Sakai, M. Anpo // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 96. – № 1-2. – P. 218-223.
180. Peral J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation / J. Peral, D.F. Ollis // *Journal of Catalysis*. – 1992. – Vol. 136. – № 2. – P. 554-565.
181. Obee T.N. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene / T.N. Obee, R.T. Brown // *Environmental Science & Technology*. – 1995. – Vol. 29. – № 5. – P. 1223-1231.
182. Luo Y. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity / Y. Luo, D.F. Ollis // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 163. – № 1. – P. 1-11.
183. Zaleska A. Doped-TiO₂ : A Review / A. Zaleska // *Recent Patents on Engineering*. – 2008. – Vol. 2. – № 1. – P. 157-164.
184. Kumar S.G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and

- related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics / S.G. Kumar, L.G. Devi // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – № 46. – P. 13211-13241.
185. Kozlov D. V. Sulphuric acid and Pt treatment of the photocatalytically active titanium dioxide / D. V. Kozlov, A. V. Vorontsov // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 258. – № 1. – P. 87-94.
186. Selishchev D.S. Influence of adsorption on the photocatalytic properties of TiO₂/AC composite materials in the acetone and cyclohexane vapor photooxidation reactions / D.S. Selishchev, P.A. Kolinko, D. V. Kozlov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2012. – Vol. 229. – № 1. – P. 11-19.
187. Park H. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications / H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2013. – Vol. 15. – P. 1-20.
188. Choi W. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics / W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – № 51. – P. 13669-13679.
189. Liu G. The preparation of Zn²⁺-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities / G. Liu, X. Zhang, Y. Xu, X. Niu, L. Zheng, X. Ding // *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 59. – № 9. – P. 1367-1371.
190. Devi L.G. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity / L.G. Devi, B.N. Murthy, S.G. Kumar // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. – Vol. 166. – № 1. – P. 1-6.
191. Vorontsov A. Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂ / A. Vorontsov, E. Savinov, G. Barannik, V. Troitsky, V. Parmon // *Catalysis Today*. – 1997. – Vol. 39. – № 3. – P. 207-218.
192. Vorontsov A.V. Kinetic Features of The Steady State Photocatalytic CO Oxidation By Air on TiO₂ / A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, E.N. Kurkin, O.D. Torbova, V.N. Parmon // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1997. – Vol. 62. – № 1. – P. 83-88.
193. Kolinko P.A. Visible Light Photocatalytic Oxidation of Ethanol Vapor on Titanium Dioxide Modified with Noble Metals / P.A. Kolinko, D.S. Selishchev, D. V. Kozlov // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2015. – Vol. 51. – № 2. – P. 96-103.
194. Selishchev D.S. TiO₂ mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product / D.S. Selishchev, N.S. Kolobov, A.A. Pershin, D.V. Kozlov // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 200. – P. 503-513.
195. Dozzi M.V. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity / M.V. Dozzi, E. Selli // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2013. – Vol. 14. – № 1. – P. 13-28.
196. Samsudin E.M. Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst / E.M. Samsudin, S.B. Abd Hamid // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 391. – P. 326-336.
197. Kuznetsov V.N. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens / V.N. Kuznetsov, N. Serpone // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 50. – P. 25203-25209.
198. Tarasov A. Shedding Light on Ageing of N – Doped Titania Photocatalyst / A. Tarasov, A. Minnekhanov, G. Trusov, E. Konstantinova, A. Zyubin, T. Zyubina, A. Sadovnikov, Y. Dobrovolsky, E. Goodilin // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – № 32. – P. 18663-18670.
199. Minero C. Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Anions. 1. Hydroxyl-Mediated and Direct Electron-Transfer Reactions of Phenol on a Titanium Dioxide-Fluoride System / C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – № 6. – P. 2632-2641.

200. Park H. Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors / H. Park, H. Park, W. Choi, W. Choi // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 13. – P. 4086-4093.
201. Minero C. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system / C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, D. Vione, E. Pelizzetti // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – № 14. – P. 8964-8972.
202. Yu J.C. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders / J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – № 9. – P. 3808–3816.
203. Maurino V. Sustained production of H₂O₂ on irradiated TiO₂-fluoride systems. / V. Maurino, C. Minero, G. Mariella, E. Pelizzetti // *Chemical Communications*. – 2005. – № 20. – P. 2627-2629.
204. Mrowetz M. H₂O₂ evolution during the photocatalytic degradation of organic molecules on fluorinated TiO₂ / M. Mrowetz, E. Selli // *New Journal of Chemistry*. – 2006. – Vol. 30. – № 1. – P. 108-114.
205. Kim H. Effects of surface fluorination of TiO₂ on photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde / H. Kim, W. Choi // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – Vol. 69. – № 3-4. – P. 127-132.
206. Lewandowski M. Halide acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: Rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale / M. Lewandowski, D.F. Ollis // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 217. – № 1. – P. 38-46.
207. Chen Y. Effect of surface fluorination on the photocatalytic and photo-induced hydrophilic properties of porous TiO₂ films / Y. Chen, F. Chen, J. Zhang // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255. – № 12. – P. 6290-6296.
208. Yu J. One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets / J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, S. Mann // *CrystEngComm*. – 2010. – Vol. 12. – № 3. – P. 872.
209. Li D. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies / D. Li, H. Haneda, N.K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 401. – № 4-6. – P. 579-584.
210. Li D. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations / D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – Vol. 178. – № 11. – P. 3293-3302.
211. Li D. Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 1. Synthesis by Spray Pyrolysis and Surface Characterization / D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 10. – P. 2588-2595.
212. Li D. Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification / D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 10. – P. 2596-2602.
213. Li D. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde / D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N.K. Labhsetwar // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2005. – Vol. 126. – № 1. – P. 69-77.
214. Yu J. A simple template-free approach to TiO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic activity. / J. Yu, J. Zhang // *Dalton transactions*. – 2010. – Vol. 39. – № 25. – P. 5860-5867.
215. Xiang Q. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant (0 0 1) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air / Q. Xiang, K. Lv, J. Yu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 96. – № 3-4. – P. 557-564.

216. Yu J. Enhancement of photocatalytic activity of Mesoporous TiO₂ powders by hydrothermal surface fluorination treatment / J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.L. Su // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 16. – P. 6743-6750.
217. Alonso-Tellez A. Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions / A. Alonso-Tellez, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2012. – Vol. 250. – P. 58-65.
218. Ren L. The pivotal effect of the interaction between reactant and anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets on photocatalysis for the photocatalytic purification of VOCs / L. Ren, Y. Li, J. Hou, J. Bai, M. Mao, M. Zeng, X. Zhao, N. Li // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 181. – P. 625-634.
219. Dozzi M.V. Specific Facets-Dominated Anatase TiO₂: Fluorine-Mediated Synthesis and Photoactivity / M.V. Dozzi, E. Selli // *Catalysts*. – 2013. – Vol. 3. – P. 455-485.
220. Kumar S.G. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO) / S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 391. – P. 124-148.
221. Veen J.A.R. van. A method for the quantitative determination of the basic, acidic, and total surface hydroxy content of TiO₂ / J.A.R. van Veen, F.T.G. Veltmaat, G. Jonkers // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1985. – № 23. – P. 1656.
222. Veen J.A.R. van. An Enquiry into the Surface Chemistry of TiO₂ (Anatase) / J.A.R. van Veen // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1989. – Vol. 162. – P. 215-229.
223. Mrowetz M. Enhanced photocatalytic formation of hydroxyl radicals on fluorinated TiO₂. / M. Mrowetz, E. Selli // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 7. – P. 1100-1102.
224. Yang S. Role of the reduction site in the fluorinated or sulfated TiO₂ photocatalytic process / S. Yang, H. Hu, Y. Chen, J. Zheng, Y. Cui // *Journal of Environmental Sciences*. – 2007. – Vol. 19. – P. 1239-1244.
225. Luan Y. Exceptional photocatalytic activity of 001-facet-exposed TiO₂ mainly depending on enhanced adsorbed oxygen by residual hydrogen fluoride / Y. Luan, L. Jing, Y. Xie, X. Sun, Y. Feng, H. Fu // *ACS Catalysis*. – 2013. – Vol. 3. – № 6. – P. 1378-1385.
226. Yang H.G. Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets / H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, H.M. Cheng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – № 8. – P. 4078-4083.
227. Han X. Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties / X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 9. – P. 3152-3153.
228. Selcuk S. Facet-dependent trapping and dynamics of excess electrons at anatase TiO₂ surfaces and aqueous interfaces / S. Selcuk, A. Selloni // *Nature Materials*. – 2016. – Vol. 15. – № 10. – P. 1107-1112.
229. Selloni A. Crystal growth: Anatase shows its reactive side / A. Selloni // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – № 8. – P. 613-615.
230. Lamiel-Garcia O. Relative Stability of F-Covered TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces from Periodic DFT Calculations and Ab Initio Atomistic Thermodynamics / O. Lamiel-Garcia, S. Tosoni, F. Illas // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 25. – P. 13667-13673.
231. Yang H.G. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets / H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu // *Nature*. – 2008. – Vol. 453. – № 7195. – P. 638-641.
232. Chen M. Remarkable synergistic effect between {001} facets and surface F ions promoting hole migration on anatase TiO₂ / M. Chen, J. Ma, B. Zhang, G. He, Y. Li, C. Zhang, H. He // *Applied*

- Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 207. – P. 397-403.
233. Samsudin E.M. Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO₂ photocatalysts / E.M. Samsudin, S.B. Abd Hamid, J.C. Juan, W.J. Basirun, G. Centi // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 370. – P. 380-393.
234. Pan J. On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO₂ crystals / J. Pan, G. Liu, G.Q. Lu, H.M. Cheng // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – № 9. – P. 2133-2137.
235. Valentin C. Di. Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F / C. Di Valentin, G. Pacchioni // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 206. – P. 12-18.
236. Calatayud D.G. Synthesis and Characterization of Blue Faceted Anatase Nanoparticles through Extensive Fluorine Lattice Doping / D.G. Calatayud, T. Jardiel, M. Peiteado, F. Illas, E. Giamello, F.J. Palomares, D. Fernández-Hevia, A.C. Caballero // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – № 36. – P. 21243-21250.
237. Li J. Tracking the Local Effect of Fluorine Self-Doping in Anodic TiO₂ Nanotubes / J. Li, C. Liu, Y. Ye, J. Zhu, S. Wang, J. Guo, T.-K. Sham // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – № 8. – P. 4623-4628.
238. Samsudin E.M. Effective role of trifluoroacetic acid (TFA) to enhance the photocatalytic activity of F-doped TiO₂ prepared by modified sol-gel method / E.M. Samsudin, S.B.A. Hamid, J.C. Juan, W.J. Basirun, A.E. Kandjani, S.K. Bhargava // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 365. – P. 57-68.
239. Bellardita M. Influence of fluorine on the synthesis of anatase TiO₂ for photocatalytic partial oxidation: are exposed facets the main actors? / M. Bellardita, C. Garlisi, A.M. Venezia, G. Palmisano, L. Palmisano // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1606-1620.
240. Maisano M. Unraveling the Multiple Effects Originating the Increased Oxidative Photoactivity of {001}-Facet Enriched Anatase TiO₂ / M. Maisano, M.V. Dozzi, M. Coduri, L. Artiglia, G. Granozzi, E. Selli // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – P. 9745-9754.
241. Sheng H. Activation of water in titanium dioxide photocatalysis by formation of surface hydrogen bonds: An in situ IR spectroscopy study / H. Sheng, H. Zhang, W. Song, H. Ji, W. Ma, C. Chen, J. Zhao // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 20. – P. 5905-5909.
242. Finnie K.S. IR Spectroscopy of Surface Water and Hydroxyl Species on Nanocrystalline TiO₂ Films / K.S. Finnie, D.J. Cassidy, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – № 3. – P. 816-820.
243. Тутов Е.А. Адсорбционно-емкостная поро-метрия / Е.А. Тутов, А.Ю. Андрюков, Е.Н. Бормонтов // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Vol. 35. – № 7. – P. 850-853.
244. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе / Е.А. Паукштис, И.В. Кожевников. – Новосибирск: Наука, 1992. – 253 p.
245. Селищев Д.С. Исследование Материалов На Основе Диоксида Титана, Нанесенного На Пористые Носители, В Реакциях Фотокаталитического Окисления Паров Органических Веществ / Д.С. Селищев. – ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2013. – 165 p.
246. Kachala V. V. Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy / V. V Kachala, L.L. Khemchyan, A.S. Kashin, N. V Orlov, A.A. Grachev, S.S. Zalesskiy, V.P. Ananikov // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 82. – № 7. – P. 648.
247. 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.

248. Барсуков Д.В. ИК-спектроскопическое исследование состояния гидратированной поверхности оксидных фотокатализаторов / Д.В. Барсуков, И.Р. Субботина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 10. – Р. 1847-1853.
249. Барсуков Д.В. Влияние гидратации поверхности на фотокаталитическую активность оксидных катализаторов в окислении CO / Д.В. Барсуков, И.Р. Субботина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 2. – Р. 243-251.
250. Барсуков Д.В. Влияние адсорбированной воды на фотокаталитическое окисление CO / Д.В. Барсуков, И.Р. Субботина // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Сборник тезисов, Т. II. – Самара, 2014. – Р. 92.
251. 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. – Р. 1915-1916.
252. Барсуков Д.В. Роль адсорбированной воды в механизме фотокаталитического окисления CO 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.
253. Takeuchi M. Investigations of the Structure of H₂O Clusters Adsorbed on TiO₂ Surfaces by Near-Infrared Absorption Spectroscopy / M. Takeuchi, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – Р. 7387-7391.
254. Jackson P. Infra-red study of the surface properties of rutile. Water and surface hydroxyl species / P. Jackson, G.D. Parfitt // Trans. Faraday Soc. – 1971. – Vol. 67. – № 0. – Р. 2469-2483.
255. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – fourth ed. – New York, NY: Wiley, 1986. – 230 p.
256. Hwang S. Highly enhanced photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: Kinetics and mechanism / S. Hwang, M.C. Lee, W. Choi // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Vol. 46. – № 1. – Р. 49-63.
257. Linsebigler A. CO Photooxidation on TiO₂(110) / A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – № 16. – Р. 6631-6636.
258. Henderson M.A. Evidence for bicarbonate formation on vacuum annealed TiO₂(110) resulting from a precursor-mediated interaction between CO₂ and H₂O / M.A. Henderson // Surface Science. – 1998. – Vol. 400. – № 1-3. – Р. 203-219.
259. Hirakawa T. Mechanism of photocatalytic production of active oxygens on highly crystalline TiO₂ particles by means of chemiluminescent probing and ESR spectroscopy / T. Hirakawa, H. Kominami, B. Ohtani, Y. Nosaka // Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Vol. 105. – № 29. – Р. 6993-6999.
260. Kubo W. Detection of H₂O₂ Released from TiO₂ Photocatalyst to Air / W. Kubo, T. Tatsuma // Analytical Sciences. – 2004. – Vol. 20. – № 4. – Р. 591-593.
261. Jenny B. Determination of the actual photocatalytic rate of hydrogen peroxide decomposition over suspended titania. Fitting to the Langmuir-Hinshelwood form / B. Jenny, P. Pichat // Langmuir. – 1991. – Vol. 7. – № 5. – Р. 947-954.
262. Li X. Mechanism of photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ surfaces under visible light irradiation / X. Li, C. Chen, J. Zhao // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – № 13. – Р. 4118-4122.
263. Gopel W. Influence of defects on the electronic structure of zinc oxide surfaces / W. Gopel, U. Lampe // PHYSICAL REVIEW B. – 1980. – Vol. 22. – № 12. – Р. 6447-6462.
264. Gopel W. SURFACE DEFECTS OF TiO₂(110): A COMBINED XPS, XAES AND ELS STUDY / W. Gopel, J.A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J.A. Schafer, G. Rocker // Surface Science. – 1984. – Vol. 139. – Р. 333-346.

265. Janotti A. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor / A. Janotti, C.G. Van de Walle // Reports on Progress in Physics. – 2009. – Vol. 72. – № 12. – P. 126501.
266. Boccuzzi F. Infrared Spectrum of Microcrystalline Zinc Oxide / F. Boccuzzi, C. Morterra, R. Scala, A. Zecchina // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1981. – Vol. 2. – № 77. – P. 2059-2066.
267. Boccuzzi F. Optical properties of microcrystalline zinc oxide. Influence of defects produced by interaction with carbon monoxide / F. Boccuzzi, G. Ghiotti, A. Chiorino // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1983. – Vol. 79. – № 12. – P. 1779-1789.
268. Panayotov D.A. Infrared spectroscopic studies of conduction band and trapped electrons in UV-photoexcited, H-Atom n-doped, and thermally reduced TiO₂ / D.A. Panayotov, S.P. Burrows, J.R. Morris // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 7. – P. 4535-4544.
269. Pfau A. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study / A. Pfau, K.D. Schierbaum // Surface Science. – 1994. – Vol. 321. – № 1-2. – P. 71-80.
270. Koelling D.D. The electronic structure of CeO₂ and PrO₂ / D.D. Koelling, A.M. Boring, J.H. Wood // Solid State Communications. – 1983. – Vol. 47. – № 4. – P. 227-232.
271. Laachir A. Reduction of CeO₂ by Hydrogen / A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. le Normand, E. Quemere, G.N. Sauvion, O. Touret // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1991. – Vol. 87. – № 10. – P. 1601-1609.
272. Tsyganenko A.A. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides / A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov // Journal of Molecular Structure. – 1973. – Vol. 19. – P. 579-589.
273. Atherton K. Infra-red spectroscopic studies of zinc oxide surfaces / K. Atherton, G. Newbold, J.A. Hockey // Discuss. Faraday Soc. – 1971. – Vol. 52. – № 0. – P. 33-43.
274. Primet M. Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxides. I. Hydroxyl groups / M. Primet, P. Pichat, M.-V. Mathieu // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – Vol. 75. – № 9. – P. 1216-1220.
275. Nagao M. Physisorption of water on zinc oxide surface / M. Nagao // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – Vol. 75. – № 25. – P. 3822-3828.
276. Hirschwald W. No Title / W. Hirschwald // Current topics in materials science. – 1981. – Vol. 7. – P. 148.
277. Raymand D. Hydroxylation structure and proton transfer reactivity at the zinc oxide-water interface / D. Raymand, A.C.T. Van Duin, W.A. Goddard, K. Hermansson, D. Spangberg // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – № 17. – P. 8573-8579.
278. Schiek M. Water adsorption on the hydroxylated H-(1 × 1) O-ZnO(0001) surface / M. Schiek, K. Al-Shamery, M. Kunat, F. Traeger, C. Wöll // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – Vol. 8. – № 13. – P. 1505-1512.
279. Linsebigler A. CO chemisorption on TiO₂(110): Oxygen vacancy site influence on CO adsorption / A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // The Journal of Chemical Physics. – 1995. – Vol. 103. – № 21. – P. 9438-9443.
280. Pushkarev V. V. Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen / V. V. Pushkarev, V.I. Kovalchuk, J.L. D'Itri // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – P. 5341-5348.
281. Coronado J.M. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts / J.M. Coronado, A. Javier Maira, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa, J. Soria // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2002. – Vol. 150. – № 1-3. – P. 213-221.
282. Petrik N.G. Off-Normal CO₂ desorption from the photooxidation of CO on reduced TiO₂(110) / N.G. Petrik, G.A. Kimmel // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – Vol. 1. – № 17. –

- P. 2508-2513.
283. Minelli C. Metal oxide particles catalyze photo-oxidation in environmental media / C. Minelli, R. Tantra // *Nanomaterials and the Environment*. – 2013. – Vol. 1. – № 1. – P. 40-47.
284. Boonstra A.H. Photohydrogenation of Ethyne and Ethene on the Surface of Titanium Dioxide / A.H. Boonstra, C.A.H.A. Mutsaers // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1975. – Vol. 79. – № 19. – P. 2025-2027.
285. Барсуков Д.В. Образование и роль пероксидных частиц в фотокатализе на диоксиде титана / Д.В. Барсуков, А.В. Сапрыкин, Г.М. Жидомиров, И.П. Субботина // VII Молодежная конференция ИОХ РАН. Сборник тезисов докладов. – Москва, 2017. – P. 15.
286. 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.
287. Thiel P. a. THE INTERACITION OF WATER WITH SOLID SURFACES : FUNDAMENTAL ASPECTS P. A Thiel, T.E. Madey, A.P. Sloan // *Surface Science Reports*. – 1987. – Vol. 7. – P. 211-385.
288. Ketteler G. The nature of water nucleation sites on TiO₂(110) surfaces revealed by ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy / G. Ketteler, S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, D.E. Starr, D.F. Ogletree, H. Ogasawara, A. Nilsson, M. Salmeron // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – № 23. – P. 8278-8282.
289. 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.
290. Пат. 2640811РФ. Барсуков Д.В. Способ получения модифицированного фотокатализатора на основе диоксида титана / Д.В. Барсуков, А.В. Сапрыкин, А.Н. Першин, И.П. Субботина. – Российская Федерация, 2018.
291. 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.
292. 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.
293. IR-Spektrensammlung [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ansyco.de/technologie/ir-spektren>.
294. Stuart B.H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Vol. 8 / B.H. Stuart. – John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 224 p.
295. Dozzi M.V. Fluorine-Doped TiO₂ Materials: Photocatalytic Activity vs Time-Resolved Photoluminescence / M.V. Dozzi, C.D. Andrea, B. Ohtani, G. Valentini, E. Selli // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 25586-25596.
296. Minella M. Effect of fluorination on the surface properties of titania P25 powder: An FTIR study / M. Minella, M.G. Faga, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, S. Coluccia, G. Martra // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26. – № 4. – P. 2521-2527.
297. Hadjiivanov K. FTIR study of low-temperature CO adsorption on pure and ammonia-precovered TiO₂ (Anatase) / K. Hadjiivanov, J. Lamotte, J.-C. Lavalley // *Langmuir*. – 1997. – Vol. 13. – № 7. – P. 3374-3381.
298. Deiana C. Surface features of TiO₂ nanoparticles: combination modes of adsorbed CO probe the stepping of (101) facets / C. Deiana, G. Tabacchi, V. Maurino, S. Coluccia, G. Martra, E. Fois //

- Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15. – № 32. – P. 13391-13399.
299. Anjum D.H. Transmission electron microscopy of carbon-coated and iron-doped titania nanoparticles / D.H. Anjum, N.K. Memon, M. Ismail, M.N. Hedhili, U. Sharif, S.H. Chung // Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27. – № 36. – P. 1-10.
300. Busca G. FT-IR CHARACTERIZATION OF THE SURFACE ACIDITY OF DIFFERENT TITANIUM DIOXIDE ANATASE PREPARATIONS / G. Busca, H. Sausset, D. Pad // Applied Catalysis. – 1985. – Vol. 14. – P. 245-260.