

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТОРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

© А. А. Садовников^{1,2}, Е. Р. Наранов², А. Л. Максимов²,
А. Е. Баранчиков¹, В. К. Иванов¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: trinki13@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 марта 2021 г.
После доработки 17 декабря 2021 г.
Принята к публикации 17 декабря 2021 г.

Методом гидротермально-микроволновой обработки получен нанокристаллический (~10 нм) фторированный диоксид титана. Полученный порошок нанесен на поверхность пористого кварцевого стекла методом пропитки, загрузка TiO₂ составила 0.87 мас%. В результате in situ измерений показано, что полученный материал проявляет высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения озона, при этом его фотокаталитическая активность превышает аналогичную характеристику коммерческих фотокатализаторов Hombikat UV100 и Evonik Aeroxide® TiO₂ P25 более чем в 1.5 раза.

Ключевые слова: диоксид титана; гидротермально-микроволновая обработка; фотокатализ; фоторазложение озона

DOI: 10.31857/S0044461822010145

Озон является сильным окислителем и чрезвычайно реакционноспособным соединением. Вследствие высокой реакционной способности озон очень токсичен; среднесуточная предельно допустимая концентрация озона в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0.03 мг·м⁻³.* Агентство по охране окружающей среды США установило нормы допу-

стимой концентрации приземного озона 70–75 ppb.** Негативные явления может вызвать присутствие озона в воздухе в концентрации 0.1 ppm. Особую опасность представляет сочетание в воздухе озона с твердыми частицами размером менее 2.5 мкм [1].

Озонирование является одной из технологий дезинфекции и обеззараживания, что приводит к повышению концентрации озона в атмосфере. Также озон образуется при эксплуатации оборудования, принцип действия которого основан на высоковольтном разряде или облучении ультрафиолетовым светом (напри-

* Постановление главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 года № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».

** NAAQS, EPA, Criteria Pollutants, 2015. <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>

мер, копировальные аппараты, лазерные принтеры, стерилизаторы и т. д.).

Присутствующий в атмосфере озон может инициировать химические реакции с образованием формальдегида, карбоновых кислот и других токсичных продуктов окисления органических соединений [2]. Необходимо отметить, что озон является парниковым газом, его вклад составляет до 25% от вклада CO_2 [3]. В связи с этим существует значительный интерес к созданию новых технологий, применяющихся для удаления озона и разложения этого соединения до безвредных продуктов.

В. Ohtani и соавт. одними из первых для удаления озона из воздуха предложили использовать фотокаталитический метод [4]. К настоящему времени предложен ряд материалов, характеризующихся высокой фотокаталитической активностью в реакциях разложения озона на основе диоксида титана [4, 5], в том числе допированного металлами или углеродом [6–10], либо оксида железа(III) [11]. Было показано, что допирование диоксида титана ионами переходных металлов существенно увеличивает его фотокаталитическую активность в процессах фоторазложения озона. Анализ существующей литературы показывает, что к настоящему времени практически отсутствуют работы, посвященные получению фотокатализаторов на основе TiO_2 , допированного неметаллами (например, азотом или фтором), и их использованию для очистки воздуха от озона. В то же время известно, что такое допирование, а также контроль фазового состава диоксида титана позволяют получать материалы с улучшенными фотокаталитическими свойствами [12–17]. Ранее было показано, что синтез фторированного диоксида титана (в том числе в присутствии фторида аммония) позволяет получить дисперсный материал с высокой фотокаталитической активностью [18–20]. Показано, что высокая фотокаталитическая активность TiO_2/F обусловлена высокой концентрацией реакционноспособных кристаллографических граней $\{001\}$ в получаемом нанокристаллическом анатазе [21].

Цель работы — проведение *in situ* исследования фотокаталитических свойств фторированного диоксида титана в реакции фоторазложения озона. Ранее нами было продемонстрировано, что аналогичный материал [22, 23] проявляет высокую активность в процессах фотодеструкции некоторых органических соединений.

Экспериментальная часть

Для приготовления исходных растворов использовались следующие реактивы: NH_4F (ООО «ЗАО

РЕАХИМ», ос.ч.), $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$ (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, кат. номер 333980, synthesis grade), 25%-ный водный раствор NH_3 (ООО ТД «ХИММЕД», ч.д.а.), деионизованная вода (полученная с помощью системы очистки Millipore Simplicity UV system, Millipore SAS). Молярную массу $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$ определяли методом гравиметрии путем медленного высушивания аликвот (3.00 мл) раствора TiOSO_4 (~0.6 М) с последующим прокаливанием сухого остатка при 1000°C. Молярная масса $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$ составила 216 г·моль⁻¹.

Исходные растворы TiOSO_4 (0.6 М) и NH_4F (1 М) готовили растворением навесок соответствующих солей в дистиллированной воде. Для получения аморфного ксерогеля $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ к рассчитанному количеству раствора TiOSO_4 по каплям добавляли 2.75 М водный раствор NH_3 до pH 9 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. pH суспензии контролировали с помощью pH-метра И-160МИ (ООО «Измерительная техника»). Полученный осадок отделяли центрифугированием и многократно промывали дистиллированной водой. Полноту промывки оценивали по электропроводности маточного раствора с использованием кондуктометра Hanna HI 98312. Конечное значение электропроводности маточного раствора составляло 0.03 мСм·см⁻¹.

Гидротермально-микроволновую обработку суспензии ксерогеля аморфного гидратированного $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (масса навески $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляла 0.5 г) в 1 М растворе NH_4F проводили с использованием микроволновой системы Berghof SPEEDWAVE four (Berghof Products + Instruments GmbH) при 200°C в течение 1 ч. Степень заполнения автоклава составляла 0.3.

Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой и готовили 10 мас%-ную водную суспензию. Инертный носитель из спеченного пористого кварцевого стекла (диаметр 48 мм, толщина 4 мм) пропитывали суспензией TiO_2 , высушивали при 80°C в течение 24 ч. Полученный образец обозначен TiO_2/F . Образцы нанесенных коммерческих фотокатализаторов Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie GmbH) и Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 (Evonik Industries AG) готовили аналогичным образом.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в диапазоне 2θ 10°–80° с шагом 0.02° и выдержкой не менее 0.5 с на шаг.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl

Zeiss NVision 40 (Carl Zeiss, Inc.), оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм²) (Oxford Instruments, plc). Ускоряющее напряжение при проведении анализа методом РЭМ составляло 1 кВ, методом РСМА — 20 кВ.

Измерения удельной поверхности порошков TiO₂ проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Катакон АТХ-06. В качестве газа-носителя использовали гелий марки А (АО «МГПЗ»). Перед измерениями образцы массой 50 мг дегазировали при 200°C в токе гелия в течение 30 мин. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра, температуру которого поддерживали равной 45.00°C. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера по 5 точкам.

Исследование фотокаталитической активности материалов проводили на примере реакции фотокаталитического разложения озона под действием УФ-излучения. В качестве образцов сравнения использовали коммерческие фотокатализаторы Evonik Aeroxide® TiO₂ P25 и Hombikat UV 100. Исследуемые

образцы катализатора, нанесенные на пористое кварцевое стекло, исследовали в установке, схема которой представлена на рис. 1, а, б. Принцип работы установки заключается в следующем:

— озон генерируется с использованием установки ОПТЕК ГС-024-25 (АО «ОПТЭК»), скорость потока изменяется от 1 до 5 л·мин⁻¹;

— озон поступает в реактор с нанесенным катализатором, облучаемым УФ-светом (лампа Vilber Lourmat VL-215.C (Vilber GmbH), мощность 2 × 15 Вт, длина волны 254 нм);

— концентрация озона (мкг·м⁻³), выходящего из реакционной камеры газового потока, определяется с помощью анализатора озона ОПТЕК 3.02П-Р.

Каталитическую активность (a_0) рассчитывали как отношение разности концентраций озона (мг·м⁻³) в газовом потоке на входе в фотокаталитическую ячейку ($c_{O_3\text{вх}}$) и под УФ-облучением (c_{O_3}) относительно концентрации озона в газовом потоке на входе в фотокаталитическую ячейку:

$$a_0 = \frac{c_{O_3\text{вх}} - c_{O_3}}{c_{O_3\text{вх}}} \quad (1)$$

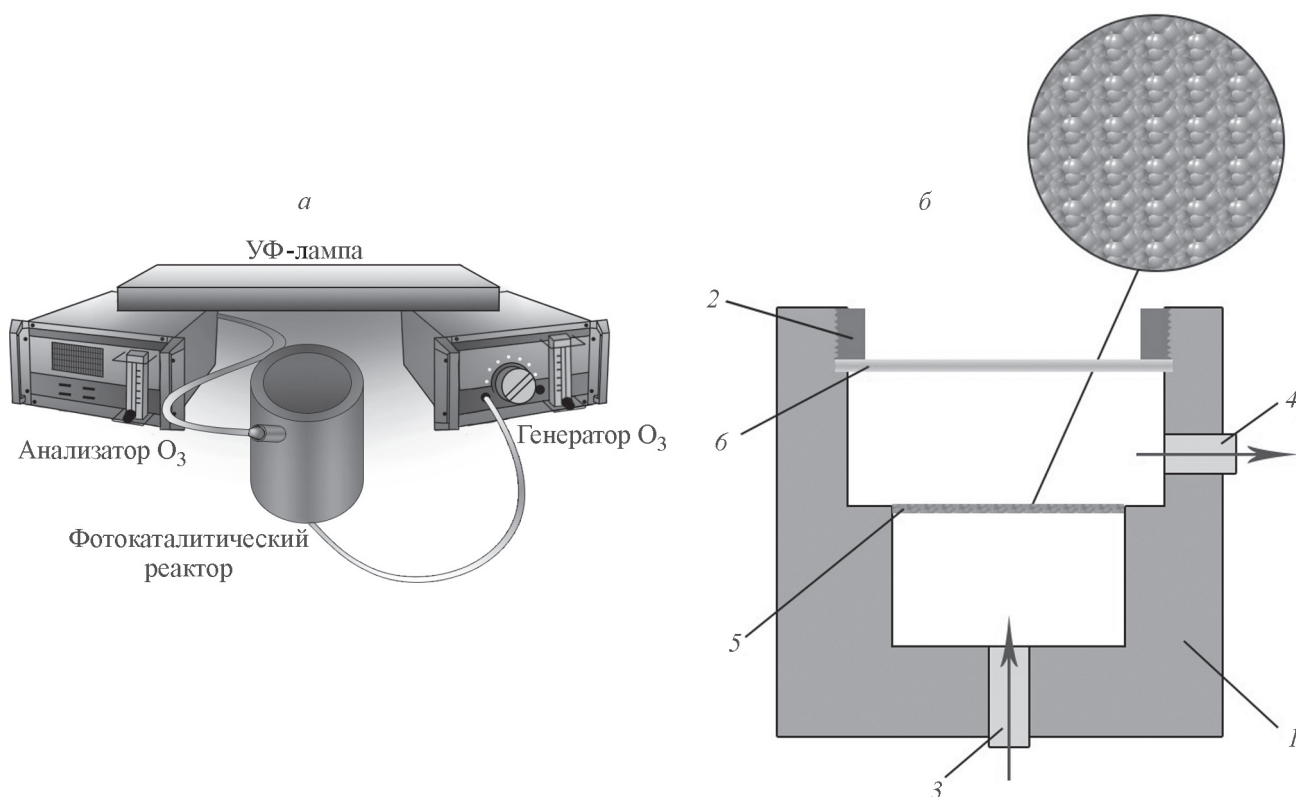


Рис. 1. Схема установки для фотокаталитического разложения озона (а) и схема фотокаталитического реактора (б).

1 — алюминиевая камера; 2 — крышка с резьбой; 3 — патрубок для ввода газа; 4 — патрубок для вывода газа; 5 — пористое кварцевое стекло с нанесенным фотокатализатором; 6 — кварцевое стекло, герметично закрывающее реакционную камеру.

Фотокаталитическую активность (a) рассчитывали как отношение разности концентраций озона ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$) в газовом потоке без УФ-излучения ($c_{\text{O}_3 0}$) и под УФ-облучением (c_{O_3}) относительно концентрации озона в газовом потоке без УФ-излучения:

$$a = \frac{c_{\text{O}_3 0} - c_{\text{O}_3}}{c_{\text{O}_3 0}} \quad (2)$$

Выбор длины волны обусловлен тем, что, согласно литературным данным, при облучении TiO_2 на длине волны 254 нм его фотокаталитическая активность, как правило, выше, чем при облучении светом с длиной волны 365 нм [24, 25]. Также мы не наблюдали увеличения концентрации озона при облучении газовой смеси светом с длиной волны 254 нм. Были проведены предварительные эксперименты при облучении фотокаталитической системы светом с длиной волны как 254, так и 365 нм (использовали лампу мощности 6 Вт), при этом фиксировали примерно одинаковое уменьшение концентрации озона, однако достоверно установить различие между результатами облучения в этих двух режимах не удалось.

Обсуждение результатов

Порошок, полученный в результате гидротермально-микроволновой обработки суспензии аморфного диоксида титана в присутствии 1 М NH_4F , представляет собой однофазный нанокристаллический TiO_2 со структурой анатаза (PDF #21-1272) (рис. 2). Размер частиц TiO_2 , определенный по формуле Шеррера, составляет 10–12 нм. Формирование метастабильного при нормальных условиях анатаза обусловлено избыточной свободной энергией за счет малого размера частиц TiO_2 [26]. Размер кристаллитов анатаза в коммерческих фотокатализаторах составляет 19–20 нм для Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 и 8–9 нм для Hombikat UV 100, что согласуется с литературными данными [27]. Удельная поверхность TiO_2 , полученного в гидротермально-микроволновых условиях, составляет $221 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 — $55 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, Hombikat UV 100 — $310 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Детальный анализ химического состава синтезированного нами нанокристаллического TiO_2 был выполнен ранее [22]. Было показано, что содержание фтора в образце TiO_2/F составляет 2.3 ат%, при этом фтор локализован преимущественно на поверхности наночастиц TiO_2 .

Выбранный способ получения нанесенных фотокатализаторов сравнительно прост и не всегда обеспечивает формирование равномерного слоя нанесенного компонента. В связи с этим поверхность пористого

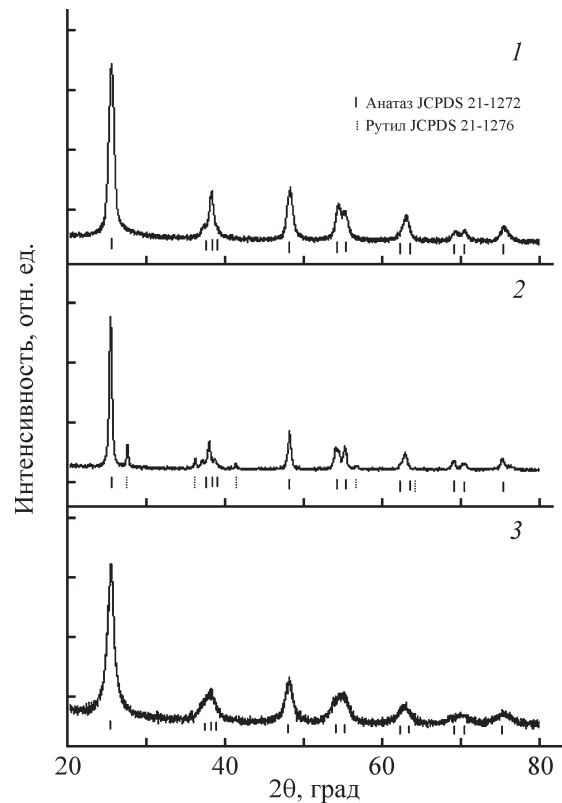


Рис. 2. Дифрактограммы образцов TiO_2/F (1), Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 (2), Hombikat UV 100 (3).

кварцевого стекла после пропитки суспензией TiO_2 и сушки была исследована методом РЭМ. Установлено, что в выбранных условиях нанокристаллический TiO_2 , полученный гидротермально-микроволновым методом, и коммерческие образцы TiO_2 формируют на поверхности кварцевого стекла пористую пленку практически по всей поверхности сферических частиц носителя. Покрытие не является однородным по толщине, присутствуют трещины и неоднородности (рис. 3). Тем не менее для реализации процесса фотокаталитического разложения озона условие сплошности покрытия не является необходимым. Толщина покрытия, по данным РЭМ, составляет от 300 нм до 5 мкм.

Количество нанесенного фотокатализатора на носителе оценивали по разности масс до и после пропитки. Согласно приведенным данным, содержание различных фотокатализаторов на носителе сопоставимо и составляет от ~0.7 до ~1.1 (табл. 1).

Результаты исследования разложения озона на коммерческих фотокатализаторах Hombikat UV100, Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 и образце TiO_2/F представлены в табл. 2. В выбранных условиях реализации проточного эксперимента степень фоторазложения озона (33–42%) на образце TiO_2/F (рис. 4, б) суще-

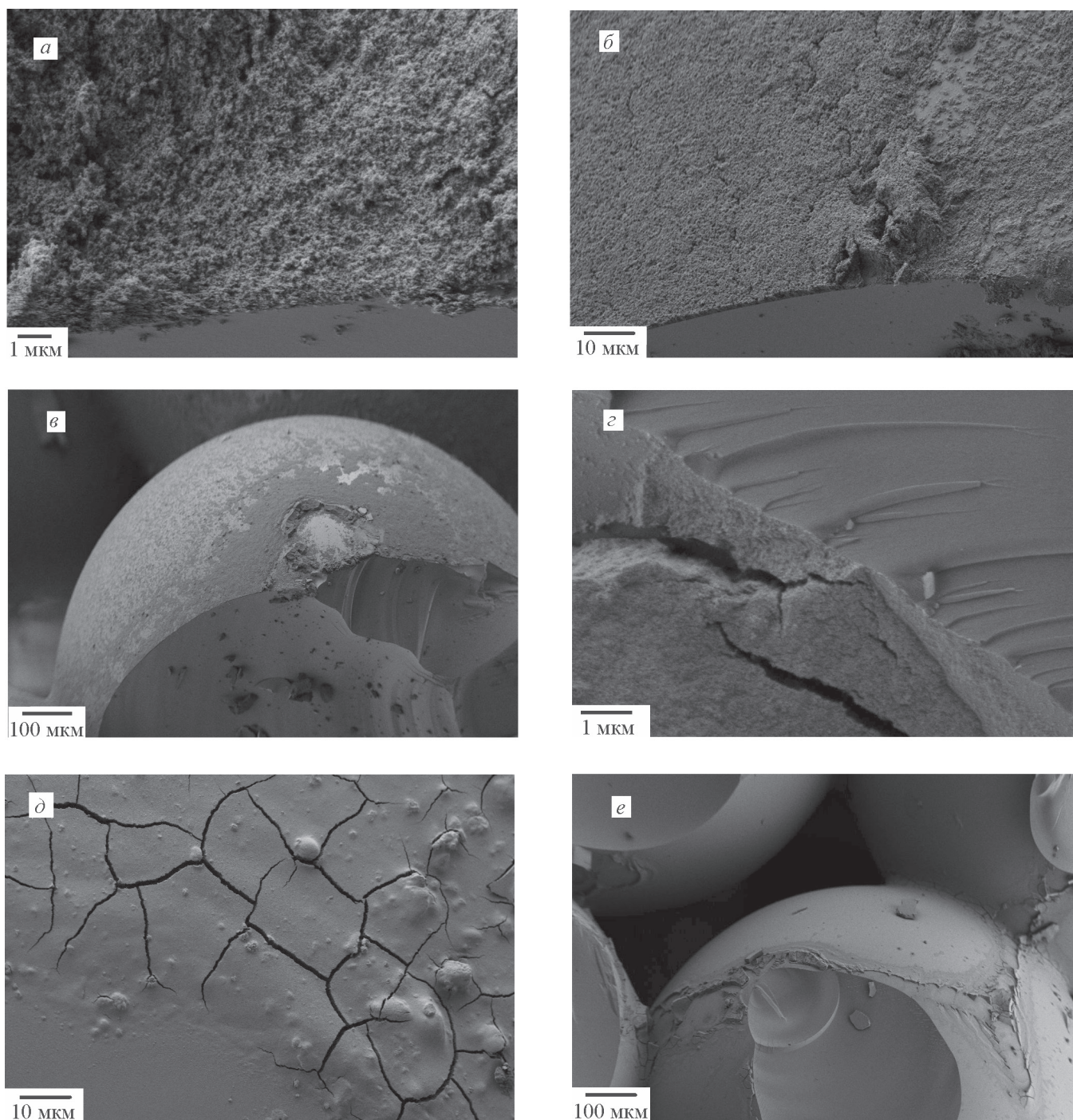


Рис. 3. Микрофотографии пористого кварцевого стекла, покрытого слоем TiO_2 Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 (а–б), TiO_2/F (г–е).

ственно выше, чем на коммерческих фотокатализаторах (для Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 данная величина составляет 20–30%, а для Hombikat UV 100 — 21–28%). Отметим, что в отсутствие TiO_2 УФ-излучение не приводит к снижению концентрации озона. В свою очередь в отсутствие УФ-излучения озон также разлагается на TiO_2 . Данный эффект может быть обу-

словлен взаимодействием озона с поверхностью TiO_2 . В данном случае максимальной степенью разложения обладает Hombikat UV 100 — 54–83%, в то время как степень разложения для TiO_2/F — 50–66% и Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 — 48–57% (рис. 4, а).

Возможные механизмы процесса фотокаталитического разложения озона на TiO_2 были предложены

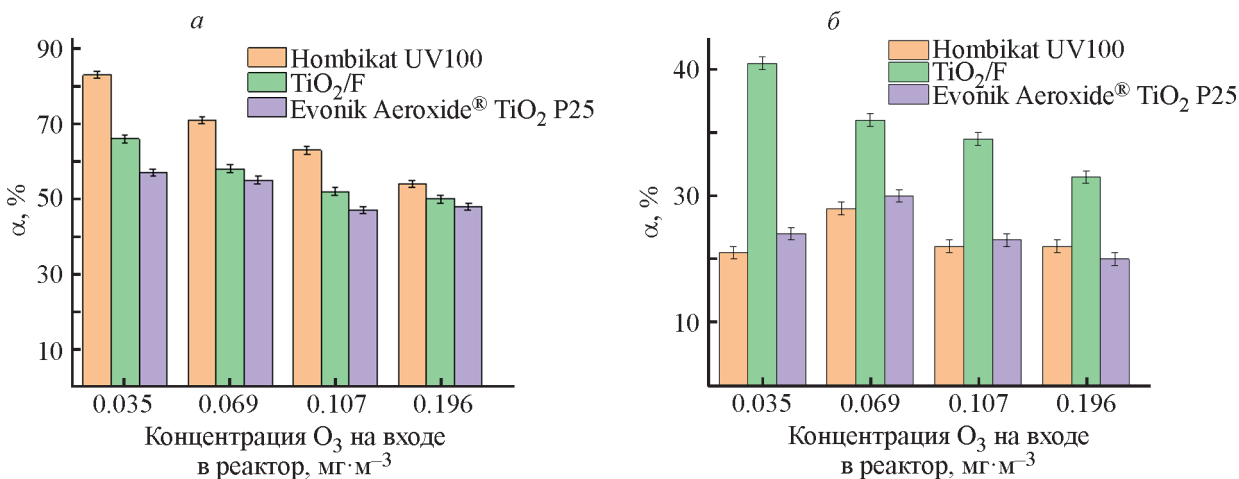


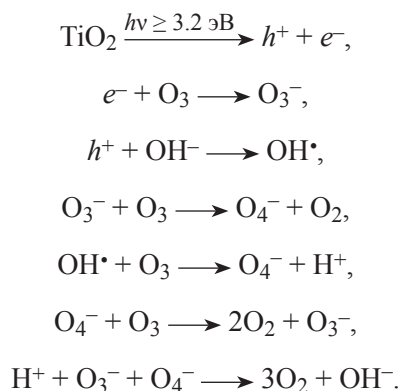
Рис. 4. Степень разложения (а), фоторазложения (б) озона на различных фотокатализаторах.

Таблица 1

Загрузка различных фотокатализаторов на носителе из пористого кварцевого стекла

Фотокатализатор	Загрузка фотокатализатора, мас%
Evonik Aeroxide® TiO ₂ P25	1.05 ± 0.05
TiO ₂ Hombikat UV100	0.74 ± 0.05
TiO ₂ /F	0.87 ± 0.05

в ряде работ [11, 28, 29]. Ниже представлена предполагаемая схема реакции:



Из приведенной схемы следует, что важную роль в процессе фотокаталитического разложения воды могут играть гидроксильные группы на поверхности TiO₂. Поскольку гидротермальный метод синтеза обеспечивает получение TiO₂ с гидратированной поверхностью [30, 31], его активность в подобных реакциях должна быть относительно высокой. В то же время коммерческие фотокатализаторы были получены высокотемпературной обработкой и являются практически безводными [27]. Отметим, что существуют

данные, указывающие на повышенное содержание связанной воды на поверхности TiO₂, получаемого в присутствии фторирующих агентов, по сравнению с немодифицированным фторид-ионами TiO₂ [32–34].

Высокую фотокаталитическую активность образца, полученного в присутствии фторид-ионов, можно также связать с наличием большего количества фотокаталитически активных граней {001}, формирующихся в результате гидротермального синтеза TiO₂ в присутствии фторид-анионов [18, 35–39]. В частности, авторами работы [39] было показано, что в про-

Таблица 2

Концентрация озона в фотокаталитических и контрольных экспериментах

Образец	CO ₃ , мкг·м ⁻³	
	без УФ	с УФ
Пористое кварцевое стекло	0.035	0.034
	0.069	0.070
	0.107	0.108
	0.169	0.170
Коммерческий TiO ₂ Hombikat UV100	0.007	0.006
	0.028	0.020
	0.051	0.040
	0.099	0.077
Коммерческий Evonik Aeroxide® TiO ₂ P25	0.019	0.015
	0.044	0.031
	0.074	0.057
	0.110	0.088
TiO ₂ /F	0.025	0.012
	0.049	0.029
	0.083	0.051
	0.128	0.085

Таблица 3

Рассчитанная каталитическая активность каскадных установок для очистки воздуха от озона с нанесенными фотокатализаторами

Образец	Каталитическая активность α_0 с количеством фильтров $n = 3$	Каталитическая активность α_0 с количеством фильтров $n = 5$
Кварцевая подложка + Evonik Aeroxide® TiO ₂ P25	0.86	0.96
Кварцевая подложка + TiO ₂ Hombikat UV100	0.91	0.98
Кварцевая подложка + TiO ₂ /F	0.87	0.97

цессе кристаллизации TiO₂ в присутствии фторид-ионов последние сорбируются преимущественно на гранях {001}, вследствие чего нанокристаллы растут вдоль направлений (010) и (100) [39], обеспечивая образование частиц TiO₂ с высокой фотокаталитической активностью.

Таким образом, для очистки воздуха в помещениях оптимальной может являться каскадная установка, принцип которой состоит в последовательном прохождении очищаемого воздуха через n фильтров с нанесенными фотокатализаторами (табл. 3).

Выводы

Нанокристаллический фторированный TiO₂, полученный гидротермально-микроволновой обработкой, в реакции разложения озона обладает фотокаталитической активностью, в 1.5 раза превышающей аналогичную характеристику для коммерческих фотокатализаторов Hombikat UV100 и Evonik Aeroxide® TiO₂ P25. Такие материалы могут быть использованы в каскадных установках для очистки воздуха от озона.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии РАН в области фундаментальных научных исследований.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Садовников провел синтез соединения для исследования, выполнил исследования каталитической активности исследованных объектов;

Е. Р. Наранов выполнил большую часть физико-химического анализа образцов, участвовал в подготовке иллюстрационного материала; А. Л. Максимов участвовал в постановке задач исследования, проводил анализ каталитических данных; А. Е. Баранчиков выполнил большую часть литературного поиска, выполнил исследование образцов методом растровой электронной микроскопии; В. К. Иванов участвовал в постановке задач исследования, проводил оценку эффективности ряда изучаемых фотокатализаторов.

Информация об авторах

Садовников Алексей Александрович,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3574-0039>
Наранов Евгений Русланович, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3815-9565>
Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>
Баранчиков Александр Евгеньевич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2378-7446>
Иванов Владимир Константинович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Список литературы

- [1] Fann N., Lamson A. D., Anenberg S. C., Wesson K., Risley D., Hubbell B. J. Estimating the national public health burden associated with exposure to ambient PM_{2.5} and ozone // *Risk Anal.* 2012. V. 32. N 1. P. 81–95.
<https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2011.01630.x>
- [2] Apte M. G., Buchanan I. S. H., Mendell M. J. Outdoor ozone and building-related symptoms in the BASE study // *Indoor Air.* 2008. V. 18. N 2. P. 156–170.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2008.00521.x>
- [3] Cooper O. R., Parrish D. D., Stohl A., Trainer M., Nédélec P., Thouret V., Cammas J. P., Oltmans S. J., Johnson B. J., Tarasick D., Leblanc T., McDermid I. S., Jaffe D., Gao R., Stith J., Ryerson T., Aikin K., Campos T., Weinheimer A., Avery M.A. Increasing

- springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America // *Nature*. 2010. V. 463. N 7279. P. 344–348.
<https://doi.org/10.1038/nature08708>
- [4] Ohtani B., Zhang S.-W., Nishimoto S., Kagiya T. Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium(IV) oxide // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. N 7. P. 1049–1053.
<https://doi.org/10.1039/ft9928801049>
- [5] Kovalev I. A., Petrov A. A., Ibragimova O. A., Shokod'ko A. V., Chernyavskii A. S., Goodilin E. A., Solntseva K. A., Tarasov A. B. New hierarchical titania-based structures for photocatalysis // *Mendelev Commun.* 2018. V. 28. N 5. P. 541–542.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.031>
- [6] Ye S. Y., Li M. B., Song X. L., Luo S. C., Fang Y. C. Enhanced photocatalytic decomposition of gaseous ozone in cold storage environments using a TiO₂/ACF film // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 167. N 1. P. 28–34.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.102>
- [7] Patzsch J., Bloh J. Z. Improved photocatalytic ozone abatement over transition metal-grafted titanium dioxide // *Catal. Today*. 2018. V. 300. P. 2–11.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.010>
- [8] Ohtani B., Zhang S. W., Ogita T., Nishimoto S., Kagiya T. Photoactivation of silver loaded on titanium(IV) oxide for room-temperature decomposition of ozone // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 1993. V. 71. N 2. P. 195–198.
[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)85073-H](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)85073-H)
- [9] Lin Y., Lin C. Catalytic and photocatalytic degradation of ozone via utilization of controllable nano-Ag modified on TiO₂ // *Environ. Prog.* 2008. V. 27. N 4. P. 496–502. <https://doi.org/10.1002/ep.10305>.
- [10] Cho K.-C., Hwang K.-C., Sano T., Takeuchi K., Matsuzawa S. Photocatalytic performance of Pt-loaded TiO₂ in the decomposition of gaseous ozone // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2004. V. 161. N 2–3. P. 155–161.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00287-9).
- [11] Chen H., Stanier C. O., Young M. A., Grassian V. H. A kinetic study of ozone decomposition on illuminated oxide surfaces // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. N 43. P. 11979–11987.
<https://doi.org/10.1021/jp208164v>
- [12] Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G. Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 155. N 1–2. P. 312–319.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.062>
- [13] Tarasov A., Minnekhanov A., Trusov G., Konstantinova E., Zyubin A., Zyubina T., Sadovnikov A., Dobrovolsky Y., Goodilin E. Shedding light on aging of N-doped titania photocatalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 32. P. 18663–18670.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02760>
- [14] Yu J., Xiang Q., Ran J., Mann S. One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. N 3. P. 872–879. <https://doi.org/10.1039/B914385H>
- [15] Yu J., Liu S., Yu H. Microstructures and photoactivity of mesoporous anatase hollow microspheres fabricated by fluoride-mediated self-transformation // *J. Catal.* 2007. V. 249. N 1. P. 59–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.032>.
- [16] Zhukov V. P., Kostenko M. G., Rempel A. A., Shein I. R. Influence of carbon or nitrogen dopants on the electronic structure, optical properties and photocatalytic activity of partially reduced titanium dioxide // *Nanosyst.: Phys. Chem., Math.* 2019. V. 10. N 3. P. 374–382. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-374-382>
- [17] Zlobin V. V., Krasilin A. A., Almjashaeva O. V. Effect of heterogeneous inclusions on the formation of TiO₂ nanocrystals in hydrothermal conditions // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2019. V. 10. N 6. P. 733–739. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-733-739>
- [18] Yang H. G., Sun C. H., Qiao S. Z., Zou J., Liu G., Smith S. C., Cheng H. M., Lu G. Q. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets // *Nature*. 2008. V. 453. N 7195. P. 638–641.
<https://doi.org/10.1038/nature06964>
- [19] Liu S., Yu J., Cheng B., Jaroniec M. Fluorinated semiconductor photocatalysts: Tunable synthesis and unique properties // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 173. P. 35–53.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.02.004>
- [20] Lei B. X., Zhang P., Xie M. L., Li Y., Wang S. N., Yu Y. Y., Sun W., Sun Z. F. Constructing hierarchical porous titania microspheres from titania nanosheets with exposed (001) facets for dye-sensitized solar cells // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 173. P. 497–505.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.089>
- [21] Dozzi M. V., Selli E. Specific facets-dominated anatase TiO₂: Fluorine-mediated synthesis and photoactivity // *Catal.* 2013. V. 3. N 2. P. 455–485.
<https://doi.org/10.3390/CATAL3020455>
- [22] Sadovnikov A. A., Baranchikov A. E., Zubavichus Y. V., Ivanova O. S., Murzin V. Y., Kozik V. V., Ivanov V. K. Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2015. V. 303–304. P. 36–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
- [23] Sadovnikov A. A., Baranchikov A. E., Kozik V. V., Borilo L. P., Kozyukhin S. A., Ivanov V. K. One step microwave-assisted synthesis of fluorinated titania photocatalyst // *Key Eng. Mater.* 2015. V. 670. P. 177–182. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.670.177>

- [24] *Matthews R. W., McEvoy S. R.* A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 1992. V. 66. N 3. P. 355–366. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)80008-J](https://doi.org/10.1016/1010-6030(92)80008-J)
- [25] *Jeong J., Sekiguchi K., Sakamoto K.* Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: Comparison of three UV sources // *Chemosphere*. 2004. V. 57. N 7. P. 663–671. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.037>
- [26] *Zhang H., Banfield J. F.* Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. N 9. P. 2073–2076. <https://doi.org/10.1039/a802619j>
- [27] *Alonso-Tellez A., Masson R., Robert D., Keller N., Keller V.* Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2012. V. 250. P. 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.008>
- [28] *Mills A., Lee S. K., Lepre A.* Photodecomposition of ozone sensitized by a film of titanium dioxide on glass // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2003. V. 155. N 1–3. P. 199–205. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00388-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00388-X)
- [29] *González-Elípe A. R., Soria J., Munuera G.* Photodecomposition of ozone on TiO₂ // *Zeitschrift für Phys. Chemie*. 1981. V. 126. N 2. P. 251–257. <https://doi.org/10.1524/zpch.1981.126.2.251>
- [30] *Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. F.* High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 24. P. 8659–8666. <https://doi.org/10.1021/ja050517g>
- [31] *Wu C.-Y., Tu K.-J., Deng J.-P., Lo Y.-S., Wu C.-H.* Markedly enhanced surface hydroxyl groups of TiO₂ nanoparticles with superior water-dispersibility for photocatalysis // *Materials*. 2017. V. 10. N 5. P. 566. <https://doi.org/10.3390/ma10050566>
- [32] *Vohra M. S., Kim S., Choi W.* Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2003. V. 160. N 1–2. P. 55–60. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00221-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00221-1)
- [33] *Minella M., Faga M. G., Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Coluccia S., Martra G.* Effect of fluorination on the surface properties of titania P25 powder: An FTIR study // *Langmuir*. 2010. V. 26. N 4. P. 2521–2527. <https://doi.org/10.1021/la902807g>
- [34] *Dozzi M. V., Selli E.* Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2013. V. 14. N 1. P. 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>
- [35] *Gong X.-Q., Selloni A.* Reactivity of anatase TiO₂ nanoparticles: The role of the minority (001) surface // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. N 42. P. 19560–19562. <https://doi.org/10.1021/jp055311g>
- [36] *Selloni A.* Anatase shows its reactive side // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. N 8. P. 613–615. <https://doi.org/10.1038/nmat2241>
- [37] *Feng J., Yin M., Wang Z., Yan S., Wan L., Li Z., Zou Z.* Facile synthesis of anatase TiO₂ mesocrystal sheets with dominant {001} facets based on topochemical conversion // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. N 11. P. 3425–3429. <https://doi.org/10.1039/c0ce00070a>
- [38] *Chu L., Qin Z., Yang J., Li X.* Anatase TiO₂ nanoparticles with exposed {001} facets for efficient dye-sensitized solar cells // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. ID 12143. <https://doi.org/10.1038/srep12143>
- [39] *Han X., Kuang Q., Jin M., Xie Z., Zheng L.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. N 9. P. 3152–3153. <https://doi.org/10.1021/ja8092373>