

ВЛИЯНИЕ АНИОНА АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА НА АКТИВНОСТЬ СФОРМИРОВАННЫХ *IN SITU* Ag/TiO₂-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. А. А. Садовников^{1,2}, К. Н. Новоселова³,
В. В. Судьин⁴, Е. Р. Наранов^{1, *}

¹Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

³Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 101000 Россия

⁴ООО “Завод Аэролайф”, Москва, 119048 Россия

E-mail: naranov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 08 декабря 2023 г.

После доработки 23 сентября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

В данной работе изучено влияние исходных комплексов серебра на активность полученных фотокатализаторов Ag/TiO₂ в процессе газофазного фотоокисления ацетона. Физико-химические свойства катализаторов были исследованы методами РФЭС, РФА и РЭМ. Методом РФЭС показано, что серебро находится в металлическом состоянии. Наибольшей активностью в реакции фотокаталитического окисления ацетона обладал катализатор, полученный в присутствии фторид аниона. Увеличение количества серебра в катализаторе с 0.1 до 0.5 ат.% приводит к снижению активности, что обусловлено поглощением света наночастицами серебра на поверхности фотокатализатора.

Ключевые слова: Ag/TiO₂, фоторазложение ацетона, получение катализатора *in situ*

DOI: 10.31857/S0028242124050077, **EDN:** MUOIUL

Нанокристаллический диоксид титана и созданные на его основе материалы широко используются в качестве катализаторов для фотокаталитической очистки воды и воздуха, а также являются составляющими фотоэлектрохимических устройств, преобразующих солнечную энергию в ячейках Гретцеля [1, 2]. Эффективность подобных материалов на основе диоксида титана может сильно варьироваться и зависит от их морфологии, а также присутствия на поверхности TiO₂ различных ионов и допантов. Так, модификация поверхности различными анионами может как увеличивать фотокаталитическую активность в случае нитрат анионов [3, 4], так и уменьшать в случае сорбированных на поверхности сульфат анионов [3]. Отдельное внимание заслуживает модификация поверхности диоксида титана галогенид-анионами. Ряд исследователей показали, что фторирование поверхности диоксида титана оказывает положительное влия-

ние на его фотокаталитические свойства [5, 6]. Высокая фотоактивность таких катализаторов связана с множеством факторов: это и образование кристаллов TiO₂ в форме усеченного октаэдра с доступными высокоэнергетическими гранями {001} [7, 8], и увеличение удельной поверхности и адсорбционных свойств [9, 10], и, как следствие, изменение механизма окисления [11]. Так, из-за меньшей доступности поверхности-связанных гидроксидов по причине присутствия на поверхности адсорбированных фторид-ионов, окисление органических частиц происходит преимущественно за счет образования гидроксильных групп –ОН [11, 12]. Модификация поверхности хлорид анионами также способна приводить к увеличению активности как для УФ-катализаторов, так и для катализаторов видимого света [13]. В работе было показано, что допирование диоксида титана бромид-анионами может приводить к сдвигу края полосы по-

глощения в видимую область и, как следствие, к увеличению активности [14]. Допирование диоксида титана металлами способствует смещению края полосы поглощения в видимую часть спектра. Так, катализаторы состава Ag/TiO_2 демонстрируют фотокаталитическую активность выше чем у исходного TiO_2 , как при УФ-воздействии [15], так и при воздействии видимого света [16]. Также катализаторы можно получать как золь-гель-методом с помощью восстановителей [17] или УФ-облучением [18], так и газовой фазой напылением серебра на поверхность диоксида титана [19].

В свою очередь ацетон — вещество, интенсивно используемое на различных производствах и в лабораториях в качестве органического сырья для синтеза, растворителя и компонента чистящих средств. Во всех этих случаях важно контролировать концентрацию ацетона вследствие его легкой воспламеняемости и высокой токсичности.

Максимально разовая ПДК рабочей зоны для ацетона составляет 800 мг/м^3 [ГН 2.2.5.3532-18 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны”].

Воздействие высоких концентраций ацетона порядка 1000 млн долей вызывает раздражение носа и горла, провоцирует головную боль, тошноту, рвоту, вызывает чувство сонливости, может привести к повреждениям нервных тканей и почек [20, 21].

В связи с этим необходима разработка катализаторов, способных эффективно проводить процесс окисления летучих органических соединений. Анализ литературы показывает, что к настоящему времени отсутствуют работы, сравнивающие влияние галогенид-анионов на фотокаталитическую активность TiO_2 в газовой фазе реакций, в том числе в реакции окисления ацетона.

Цель работы — получение *in situ* в процессе фотоокисления ацетона под действием УФ-излучения фотокатализаторов Ag/TiO_2 и исследование влияния галогенид-анионов в предшественнике серебра на их фотокаталитическую активность. Отметим, что такие фотокатализаторы имеют потенциал применения в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа в ценные химические продукты [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения катализаторов использовали следующие реактивы: TiO_2 Hombikat UV100 Sachtleben Chemie GmbH ($S_{\text{уд}} = 310 \text{ м}^2/\text{г}$), нитрат серебра (ч.д.а., ООО “АО Реахим”), 25% водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО ТД “Химмед”), хлорид аммония (ч., ООО “АО Реахим”), бромид аммония (х.ч., ООО “АО Реахим”), иодид аммония (х.ч., ООО “АО Реахим”), дистиллированная вода ГОСТ 6709-72.

Синтез фотокатализаторов Ag/TiO_2

К заданному количеству AgNO_3 и соли аммония (NH_4Hal) добавляли 2.75 М водный раствор аммиака до растворения осадка с образованием соответствующего комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Hal}$ и достижения pH 10 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. pH суспензии контролировали с помощью pH-метра И-160МИ. Полученным 0.03 М раствором комплекса пропитывали по влагоемкости навеску TiO_2 и наносили на поверхность стеклянной чашки Петри диаметром 70 мм; расчетная концентрация серебра в образце составляла 0.1 ат.%. После чего катализатор высушивали на воздухе.

Эксперименты по фотоокислению проводили в камере, снабженной источником с 12 УФ-светодиодами, электрической мощностью 3 Вт каждый, с максимумом излучения на длине волны 365 нм. Расстояние между источником и поверхностью фотокатализатора составляло 25 мм. Скорость потока газа контролировалась с помощью газового расходомера и составляла 0.5 л/мин. Принципиальная схема установки представлена на схеме (рис. 1). Определение концентрации ацетона и CO_2 в воздухе в процессе фотокаталитического окисления проводили по интегрированию характеристических полос соединений в ИК-спектрах в ходе фотокаталитической реакции. Для ацетона в пределах $1165\text{—}1256 \text{ см}^{-1}$, для $\text{CO}_2\text{—}2281\text{—}2399 \text{ см}^{-1}$. Измерение проводили при помощи ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 под управлением ПО ZaiR3.5 (ООО НПФ “СИМЕКС”). Рассчитывали относительную концентрацию (млн д.) используя коэффициент экстинкции в единицах (млн д. $^{-1} \text{ см}^{-2}$) [23]. Длина оптического пути составляла 18 см. Для снижения влияния атмосферного CO_2 ИК-спектрометр был помещен в герметичный бокс. Эффективность фотокаталитического окисления (Φ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi \text{ (моль мин}^{-1} \text{ Вт}^{-1}) = \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot v}{P},$$

где C_{CO_2} — максимальная концентрация образующегося CO_2 , v — скорость потока газа, P — мощность излучения.

Для анализа фазового состава катализаторов $\text{Ag/TiO}_2/\text{Hal}$ использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ 10° – 80° с шагом 0.02 со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ на приборе Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония). Фазовый состав определяли с использованием справочной базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2.

Исследование поверхности катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре PREVAC EA15 оснащенном полусферическим анализатором высокого разрешения. Для возбуждения спектров использовали характеристическое монохроматизированное рентгеновское излучение AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Давление остаточных газов в ходе измерения не 5×10^{-9} мбар. Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота ($\text{Au}4f_{7/2} - 84.0$ эВ), серебра ($\text{Ag}3d_{5/2} - 368.3$ эВ). Эффект зарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали, используя в качестве внутреннего стандарта положение линии $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284.8$ эВ) атомов углерода, входящих в состав поверхностных примесей. Деконволюцию спектров проводили с использованием

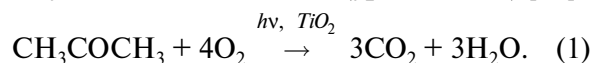
программного обеспечения CasaXPS с учетом параметров фона, рассчитанных по алгоритму Ширли.

Измерения удельной поверхности порошков $\text{Ag/TiO}_2/\text{Hal}$ проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Катакон АТХ-06. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра. Площадь удельной поверхности образцов рассчитывали с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера по 5 точкам. Перед измерениями образцы массой 100 мг дегазировали при температуре 200°C в токе гелия в течение 60 минут.

Морфологию полученных катализаторов методом растровой электронной микроскопии исследовали с помощью микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором X-Max Oxford Instruments (80 мм²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Единственно детектируемыми в газовой фазе продуктами реакции фотоокисления ацетона являются углекислый газ и вода (уравнение 1) [24].



Известно, что влажность может изменять скорость фотокаталитической реакции [25], как уменьшая, так и увеличивая ее в зависимости от исходного разлагаемого соединения. Поэто-

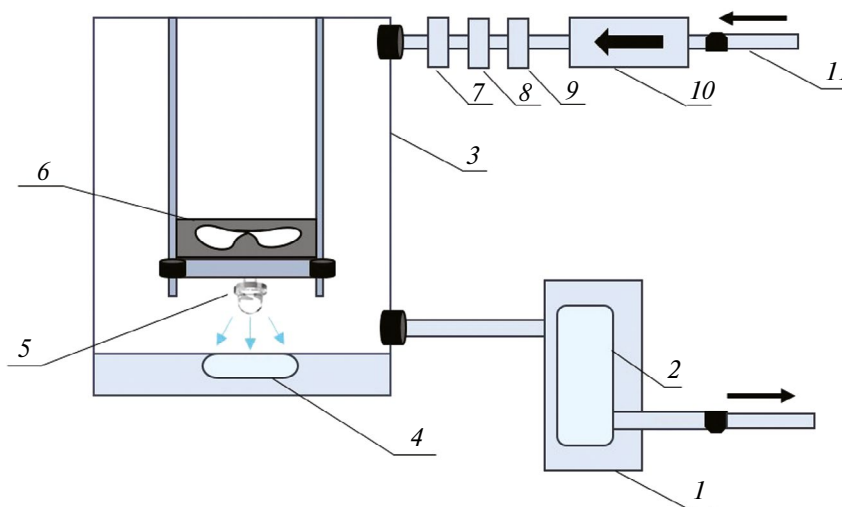


Рис. 1. Схема стенда для измерения фотокаталитической активности: 1 — ИК-Фурье спектрометр, 2 — газовая кювета, 3 — фотореактор, 4 — фотокализатор, 5 — УФ-светодиод, 6 — вентилятор, 7 — раствор хлорида лития, 8 — раствор $\text{NaOH}_{\text{конц}}$, 9 — угольный фильтр, 10 — насос, 11 — вход воздуха.

му в экспериментах влажность контролировали пропусканием газовой смеси через насыщенный раствор хлорида лития.

Исследование каталитической активности показало, что при окислении при УФ-воздействии концентрация получаемого углекислого газа составляет от 2000 млн долей для образца Ag/TiO_2 до 4396 млн долей для образца $\text{Ag/TiO}_2/\text{F}$ (рис. 2а). Данный положительный эффект в первую очередь может быть связан как с образованием наноразмерных частиц серебра, так и изменением сорбционных свойств вследствие наличия на поверхности связей $\text{Ti}-\text{Hal}$. Так, фторид анион способствует сорбции молекул воды на поверхности диоксида титана [26], окисляющейся, в свою очередь, на ней с образованием $-\text{OH}$, который уже участвует в окислении ацетона.

Изменение источника излучения с УФ на видимый свет (4 светодиода с длиной волны 470 нм по 3 Вт каждый) приводит к уменьшению каталитической активности. Для образца без серебра и катализатора, полученного из нитрата серебра, в видимом свете активности не наблюдалось вовсе, в то время как образцы $\text{Ag/TiO}_2/\text{Hal}$ демонстрируют схожую зависимость, как и при УФ-окислении. Максимальное значение концентрации углекислого газа составило 224 и 210 млн долей для образцов $\text{Ag/TiO}_2/\text{F}$ и $\text{Ag/TiO}_2/\text{I}$ соответственно. Для образца, полученного из иодидного комплекса, это может быть обусловлено обратимым переходом иодид аниона на поверхности диоксида титана в иодат анион с увеличением каталитической активности [27].

Таблица 1. Содержание Ag в образцах фотокатализаторов и рассчитанное значение ширины запрещенной зоны

	Содержание Ag, ат.%	E_g , эВ
TiO_2	—	3.21
Ag/TiO_2	0.13 ± 0.02	2.99
$\text{Ag/TiO}_2/\text{F}$	0.11 ± 0.02	3.03
$\text{Ag/TiO}_2/\text{Cl}$	0.09 ± 0.01	3.08
$\text{Ag/TiO}_2/\text{Br}$	0.08 ± 0.01	3.14
$\text{Ag/TiO}_2/\text{I}$	0.10 ± 0.02	3.11

При увеличении содержания серебра в катализаторе с 0.1 до 0.5 ат.% активность (в УФ-окислении ацетона) для образца Ag/TiO_2 падает с 2000 млн долей (выход CO_2) до 1105 млн долей, при дальнейшем увеличении серебра до 2.5 ат.% до 191 млн долей.

При изучении фазового состава полученных катализаторов наблюдались рефлексы диоксида титана со структурой анатаза (JCPDS No. 21–1272), анализ которых определил размер частиц TiO_2 как ~ 8 нм (рис. 3). В свою очередь рефлексов от кристаллического серебра обнаружено не было, так как количество Ag (~ 0.1 ат.% по данным РСМА, табл. 1) недостаточно для идентификации металла данным методом. Площадь удельной поверхности всех полученных катализаторов составила ~ 300 м²/г. Спектроскопия диффузного отражения показывает небольшой сдвиг края полосы поглощения в видимую область спектра по отношению к образцу сравнения.

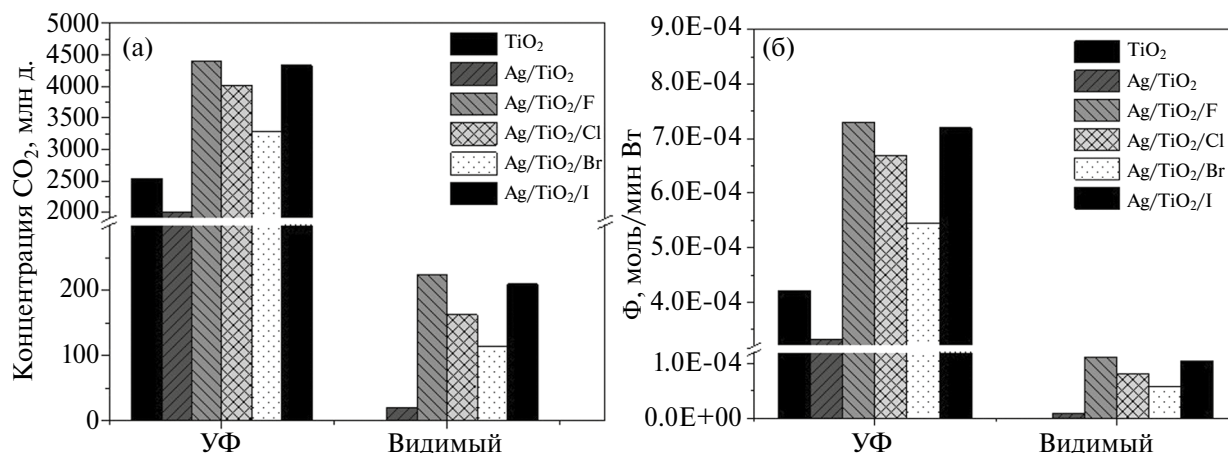


Рис. 2. Зависимость концентрации образующего CO_2 (а) и эффективности фотокаталитического окисления (б) от используемого катализатора и условий облучения.

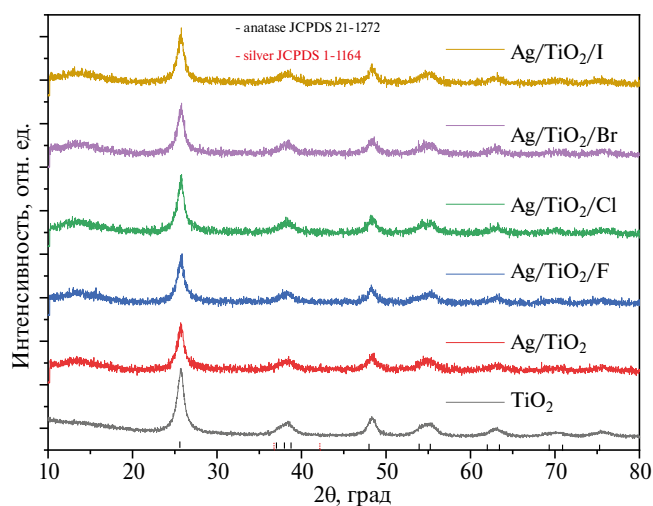


Рис. 3. Рентгенограммы полученных *in situ* Ag/TiO₂-катализаторов в реакции фотоокисления ацетона в присутствии различных аммиачных комплексов серебра и образца сравнения Hombikat UV100.

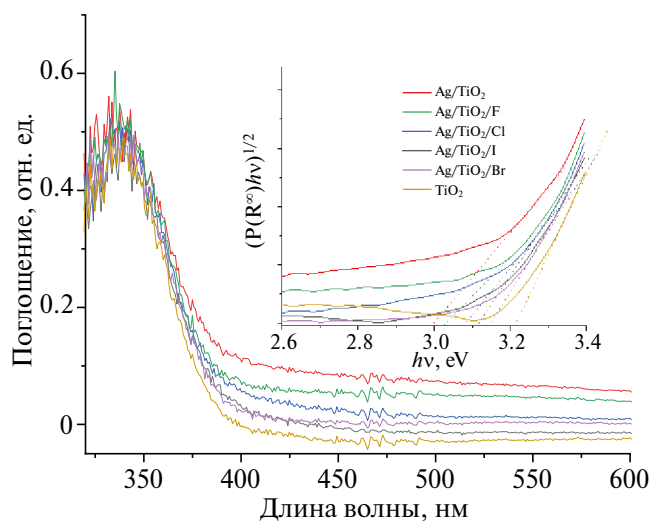


Рис. 4. Спектр поглощения и перестроенные спектры в координатах Тауца полученных *in situ* Ag/TiO₂ и образца сравнения Hombikat UV100.

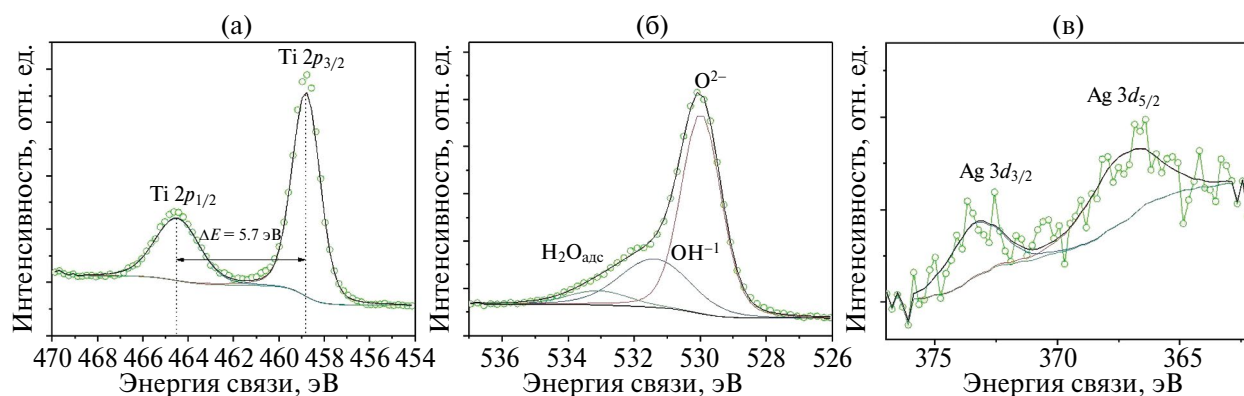


Рис. 5. РФЭС спектры: (а) — Ti_{2p}, (б) — O_{1s}, (в) — Ag_{3d}, полученного *in situ* катализатора Ag/TiO₂/F в реакции фото-каталитического окисления ацетона.

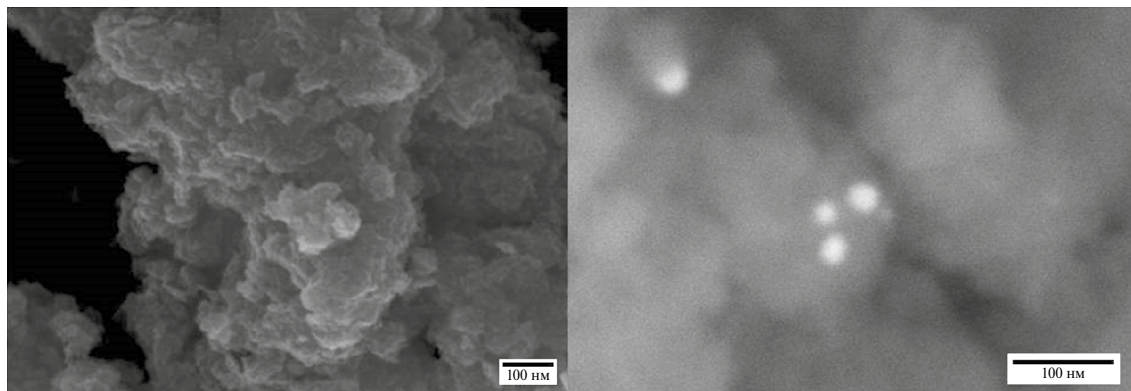


Рис. 6. Микрофотографии, полученные с использованием РЭМ, сформированного *in situ* Ag/TiO₂/F-катализатора в присутствии хинолина в реакции фотокаталитического окисления ацетона.

Таблица 2. Состав поверхности полученного *in situ* Ag/TiO₂/F-фотокатализатора

Элемент		Ag/TiO ₂ /F		
		энергия связи, эВ	доля, %	доля, ат. %
Ti	2p _{3/2}	458.8 (TiO ₂)	73.87	100
	2p _{1/2}	464.5 (TiO ₂)		
	1s	530.3 (Ti–O)		
O	1s	531.7 (Ti–OH)	26.06	65.2
	1s	533.4 (H ₂ O адс)		
	1s	533.4 (H ₂ O адс)		
Ag	3d _{5/2}	367.9 (Ag(0) [29])	0.07	27.7
	3d _{3/2}	373.9 (Ag(0) [29])		
	3d _{3/2}	373.9 (Ag(0) [29])		

По данным РСМА, содержание серебра составляло порядка 0.1 ат. %. Ширина запрещенной зоны составляет от 2.99 до 3.21 эВ для образца диоксида титана без серебра.

В табл. 2 представлен состав поверхности катализатора Ag/TiO₂/F, концентрация атомов O, Ti и Ag составляет 73.87, 26.06, 0.07 ат. % соответственно. После аппроксимации спектров, можно заметить, что Ti находится в одном состоянии, отвечающем Ti(IV) в TiO₂ [28]. После аппроксимации спектра O1s можно утверждать, что атомы кислорода, в свою очередь, находятся в трех состояниях: O–Ti, O–H, O–H (из H₂O, адсорбированной на поверхности диоксида титана). Для спектра углерода можно наблюдать состояние в виде CO₂ или CO₃^{2–}, что напрямую связано с сорбцией продуктов фотоокисления ацетона на поверхности катализаторов. Согласно результатам РФЭС атомов галогенов на поверхности обнаружено не было (рис. 5). Указанные в табл. 2 значения энергии связи для Ti2p, O1s и Ag3d в их состояниях согласуются с литературными данными.

На микрофотографиях (рис. 6) полученного Ag/TiO₂/F-катализатора методом РЭМ, видны агрегаты из наночастиц диоксида титана размером от 2 до 10 мкм, сформированные из наночастиц размером ~8 нм. На микрофотографии справа в режиме фазового контраста отлично видны наночастицы серебра, которые не были обнаружены с помощью рентгенофазового анализа. Данные катализатора элементного анализа подтверждают наличие серебра в количестве ~0.1 ат. %, в то время как атомы галогенов обнаружены не были.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были *in situ* получены катализаторы Ag/TiO₂ из аммиачного комплекса серебра с различными анионами. Методом РФЭС выявлено, что при данном способе получения Ag (0.1 ат. %) серебро находится в металлическом состоянии. В реакции фотоокисления ацетона наибольшей активностью обладает катализатор, полученный в присутствии фторид- и иодид- анионов. Показано, что полученные катализаторы также обладают активностью при воздействии видимого света. Таким образом, метод *in situ* получения фотокатализаторов состава Ag/TiO₂ является перспективным для создания проточных фотокаталитических установок по окислению летучих органических соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИХХС РАН. Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов методом растровой электронной микроскопии. Аттестация синтезированных образцов гетерогенных катализаторов выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проводились в рамках проекта РНФ № 23-23-00662.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Садовников Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Новоселова Кристина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-4139-1476>

Судьин Владислав Витальевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9091-855X>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. // J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2012. V. 13. № 3. P. 169–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
2. Regan B.O., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // Nature. 1991. V. 353. № 6346. P. 737–740.
<https://doi.org/10.1038/353737a0>
3. Abdullah M., Low G.K.C., Matthews R.W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6820–6825.
<https://doi.org/10.1021/j100380a051>
4. Ivanov V.K., Maksimov V.D., Shaporev A.S., Baranchikov A.E., Churagulov B.P., Zvereva I.A., Tretyakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of efficient TiO₂-based photocatalysts // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 150–154.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610020026>
5. 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. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2015. V. 303–304. P. 36–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
6. Sadovnikov A.A., Naranov E.R., Maksimov A.L., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Photocatalytic activity of fluorinated titanium dioxide in ozone decomposition // Russ J Appl Chem. 2022. V. 95. № 1. P. 118–125.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222010153>
7. Yang H., Sun C., Qiao S. et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets // Nature. 2008. V. 453. № 7195. P. 638–641.
<https://doi.org/10.1038/nature06964>
8. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. // Surface Science Reports. 2011. V. 66. № 6. P. 185–297.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
9. Yu W., Liu X., Pan L., Li J., Liu J., Zhang J., Li P., Chen C., Sun Z. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂ // Applied Surface Science. 2014. V. 319. P. 107–112.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.038>
10. Díaz-Sánchez M., Reñones P., Mena-Palomo I., López-Collazo E., Fresno F., Oropeza F.E., Prashar S., de la Peña O'Shea V.A., Gómez-Ruiz S. Ionic liquid-assisted synthesis of F-doped titanium dioxide nanomaterials with high surface area for multi-functional catalytic and photocatalytic applications // Applied Catalysis A: General. 2021. V. 613. ID118029.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118029>
11. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919–9986.
<https://doi.org/10.1021/cr5001892>
12. Lv K., Guo X., Wu X., Li Q., Ho W., Li M., Ye H., Du D. Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO₂/UV system: Hydroxyl radical versus hole // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 199. P. 405–411.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.049>
13. Yuan R., Chen T., Fei E., Lin J., Ding Z., Long J., Zhang Z., Fu X., Liu P., Wu L., Wang X. Surface chlorination of TiO₂-based photocatalysts: A Way to remarkably improve photocatalytic activity in both UV and visible region // ACS Catal. 2011. V. 1. № 3. P. 200–206.
<https://doi.org/10.1021/cs100122v>
14. Luo H., Takata T., Lee Y., Zhao J., Domen K., Yan X. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 5. P. 846–849.
<https://doi.org/10.1021/cm035090w>
15. Lee W., Shen H.-S., Dwight K., Wold A. Effect of Silver on the Photocatalytic Activity of TiO₂ // J. of Solid State Chemistry. 1993. V. 106. № 2. P. 288–294.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1288>
16. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Ruffino F., Carles R., Privitera V., Grimaldi M.G. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 123. P. 394–402.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.09.028>
17. Lee M.S., Hong S.-S., Mohseni M. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. V. 242. № 1. P. 135–140.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.038>
18. Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Bernard M.C., Labou D., Neophytides S.G., Falaras P. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. V. 42. № 2. P. 187–201.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00233-3)
19. Li C.-H., Hsieh Y.-H., Chiu W.-T., Liu C.-C., Kao C.-L. Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts // Separation and Purification Technology. 2007. V. 58. № 1. P. 148–151.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.013>
20. Williams J., Koppmann R. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere // Wiley Online Books. 2007. P. 1–32.
<https://doi.org/10.1002/9780470988657.ch1>
21. Sun L., Yao Z., Haidry A.A., Li Z., Fatima Q., Xie L. Facile one-step synthesis of TiO₂ microrods surface

- modified with Cr_2O_3 nanoparticles for acetone sensor applications // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2018. V. 29. № 17. P. 14546–14556.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9589-8>
22. Yu B., Zhou Y., Li P., Tu W., Li P., Tang L., Ye J., Zou Z. Photocatalytic reduction of CO_2 over Ag/ TiO_2 nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method // *Nanoscale*. 2016. V. 8. № 23. P. 11870–11874.
<https://doi.org/10.1039/C6NR02547A>
23. Selishchev D.S., Kolinko P.A., Kozlov D.V. Influence of adsorption on the photocatalytic properties of TiO_2/AC composite materials in the acetone and cyclohexane vapor photooxidation reactions // *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012. V. 229. № 1. P. 11–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.12.006>
24. Bianchi C.L., Gatto S., Pirola C., Naldoni A., Di Michele A., Cerrato G., Crocellà V., Capucci V. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO_2 // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 123–130.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.047>
25. Choi W., Ko J.Y., Park H., Chung J.S. Investigation on TiO_2 -coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. V. 31. № 3. P. 209–220.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00281-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00281-2)
26. Barsukov D.V., Saprykin A.V., Subbotina I.R., Usachev N.Ya. Beneficial effect of TiO_2 surface fluorination on the complete photooxidation of ethanol vapor // *Mendeleev Communications*. 2017. V. 27. № 3. P. 248–250.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.010>
27. Su W., Zhang Y., Li Z., Wu L., Wang X., Li J., Fu X. Multivalency iodine doped TiO_2 : preparation, characterization, theoretical studies, and visible-light photocatalysis // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 7. P. 3422–3428.
<https://doi.org/10.1021/la701645y>
28. Yang L., Jiang X., Ruan W., Yang J., Zhao B., Xu W., Lombardi J.R. Charge-transfer-induced surface-enhanced raman scattering on Ag– TiO_2 nanocomposites // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 36. P. 16226–16231.
<https://doi.org/10.1021/jp903600r>
29. Zhang J., Li Y., Zhang Y., Chen M., Wang L., Zhang C., He H. Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation // *Sci. Rep*. 2015. V. 5. № 1. P. 12950.
<https://doi.org/10.1038/srep12950>