

В.С. Захаренко¹, В.Н. Пармон¹, С.А. Хромова²

Химические и оптические свойства диоксида титана, полученного горением в воздухе микрочастиц титана

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

² *Новосибирский государственный университет*

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.

Показано, что твердый аэрозоль из диоксида титана, полученный сжиганием в воздухе пиротехнической смеси, содержащей микрочастицы титана, по своим оптическим, химическим и фотокаталитическим свойствам близок к диоксиду титана, получаемому другими способами. Получение аэрозольного облака из такого диоксида титана непосредственно в месте резкого выброса загрязняющих веществ будет способствовать очистке газовой фазы атмосферы вблизи источника загрязнений.

Введение

Атмосфера Земли способна самоочищаться от некоторых вредных химических соединений за счет процессов окисления и деструкции этих соединений на поверхности частиц аэрозоля под действием солнечного излучения. В частности, эти процессы способны удалять из атмосферы многие озонразрушающие соединения и парниковые газы. Однако в случае техногенных катастроф и крупных террористических актов, сопровождающихся залповыми выбросами в атмосферу большого количества загрязняющих веществ, очистка атмосферы путем фотостимулированных процессов на аэрозолях в их естественном содержании может оказаться неэффективной.

Одним из подходов к решению проблемы очистки воздуха от локальных загрязнений может стать распыление в зоне выброса загрязнений искусственно созданных аэрозолей на основе оксидов металлов, активных в фотокаталитических и/или фотосорбционных процессах. Такие фотоактивные искусственные аэрозоли могут быть получены, например, при горении на воздухе пиротехнических смесей с высоким содержанием алюминия [1], титана [2], магния [3] и т.п.

Действительно, хорошо известно, что оксид магния является эффективным фотосорбентом галогенсодержащих органических соединений [4], а диоксид титана — активным и стабильным фотокатализатором минерализации (глубокого окисления кислородом воздуха) многих органических и неорганических соединений [5].

В настоящей статье исследованы химические свойства диоксида титана, полученного сжиганием пиротехнической смеси на воздухе, а также изменение этих свойств под действием солнечного излучения.

Методика эксперимента

Для получения диоксида титана была приготовлена пиротехническая смесь, состоящая из перхлората аммония, полибутадиена с гидроксильными

концевыми группами (НТРВ — hydroxy-terminated polybutadiene) и частиц металлического титана микронного размера (фракция от 60 до 90 мкм). После сжигания смеси в воздухе в стеклянной емкости объемом 20 л образующийся порошок диоксида титана собирали со стенок емкости. Водную суспензию полученного порошка диоксида титана наносили на внутреннюю стенку кварцевого фотореактора. После сушки при комнатной температуре на воздухе реактор припаивали к высоковакуумной установке для проведения экспериментов. Детальное описание методики эксперимента приведено в работе [6].

Порошок диоксида титана, полученного при горении пиротехнической смеси в воздухе (методика получения описана также в работах [7, 8]), имеет удельную поверхность 6 м²/г. После нагревания этого порошка при 625 К в течение 30 мин на воздухе его поверхность уменьшается до 4 м²/г. Удельную поверхность измеряли в лаборатории адсорбции Института катализа СО РАН. В порошке диоксида титана, часть из которого использовалась в нашем эксперименте, по данным рентгеноструктурного анализа, наблюдается присутствие TiO₂ в кристаллических модификациях — рутил и анатаз.

В работе был использован фреон 134a (CF₃CH₂F), предоставленный РНЦ «Прикладная химия» (г. Санкт-Петербург), и фреон 22 (CHF₂Cl) произведенный Уральским ПО «Галоген». Перед использованием эти соединения дополнительно очищали перемораживанием при температуре жидкого азота.

Количество и состав газов в реакционном объеме определяли манометром Пирани и масс-спектрометром, собранным на основе измерителя парциальных давлений АПДМ-1, при отборе газа через вентиль-натекатель (см. также [6]).

В необходимых случаях контроль состава газовых смесей (до, во время и после темновой и фотодсорбции газов) в реакционном объеме проводили с помощью конденсационного анализа. При этом регистрировали величину и время выхода пиков на кривой зависимости давления в измерительном

объеме от времени, которые появлялись во время размораживания сконденсированных при температуре жидкого азота газов при увеличении температуры от температуры жидкого азота до комнатной температуры. Конденсационный анализ сопровождали масс-спектрометрическим анализом для идентификации пиков размораживания. Масс-спектрометр при этом находился или в режиме сканирования нескольких масс, или в режиме настройки на предполагаемую массу.

Для УФ-облучения поверхности TiO_2 использовали осветитель ОСЛ-1 для люминесцентных микроскопов с ртутной лампой ДРШ-250, тепловым водяным фильтром и фильтром УФС. Суммарная плотность потока излучения на передней стенке фотореактора, измеренная термостолбиком РТН-20С, составляла для фильтра УФС $\sim 1 \text{ мВт/см}^2$.

Эффективный квантовый выход фотодесорбции и фотоадсорбции определяли как отношение количества соответственно фотодесорбированных и фотоадсорбированных молекул к количеству квантов, прошедших от осветителя через переднюю стенку реактора. Для выделения монохроматического излучения применяли интерференционные фильтры.

Спектры диффузного отражения регистрировали на воздухе спектрофотометром SPECORD M40 (Германия). В качестве эталона отражения использовали порошкообразный оксид магния.

Результаты и обсуждение

1. Оптические свойства порошкообразных образцов диоксида титана

Исследовались поглощающие способности поверхности дисперсного диоксида титана, полученного сжиганием в воздухе микрочастиц титана. Часть порошкообразного диоксида титана выдерживалась длительное время на воздухе, другая часть обрабатывалась нагреванием при температуре 625 К на воздухе в течение 30 мин. Эксперименты с образцами, находившимися длительное время в контакте с воздухом, моделируют возможность использования полученных описанным методом аэрозолей диоксида титана в процессах, приводящих к очистке окружающего воздуха от загрязнения во время техногенных катастроф различного характера.

Диоксид титана имеет три устойчивые кристаллические модификации, встречающиеся в природе в виде кристаллов рутила, анатаза и брукита [9]. Образцы стехиометрического химического состава диоксида титана всех указанных кристаллических модификаций представляют собой порошки белого цвета. В области энергий квантов, меньших ширины запрещенной зоны диоксида титана кристаллической модификации рутил ($E_g = 3,05 \text{ эВ}$), поглощение квантов такими порошками минимально (рис. 1, а, б). Это поглощение соответствует полюсе примесного поглощения для монокристаллов или поверхностного поглощения для высокодисперсных порошков.

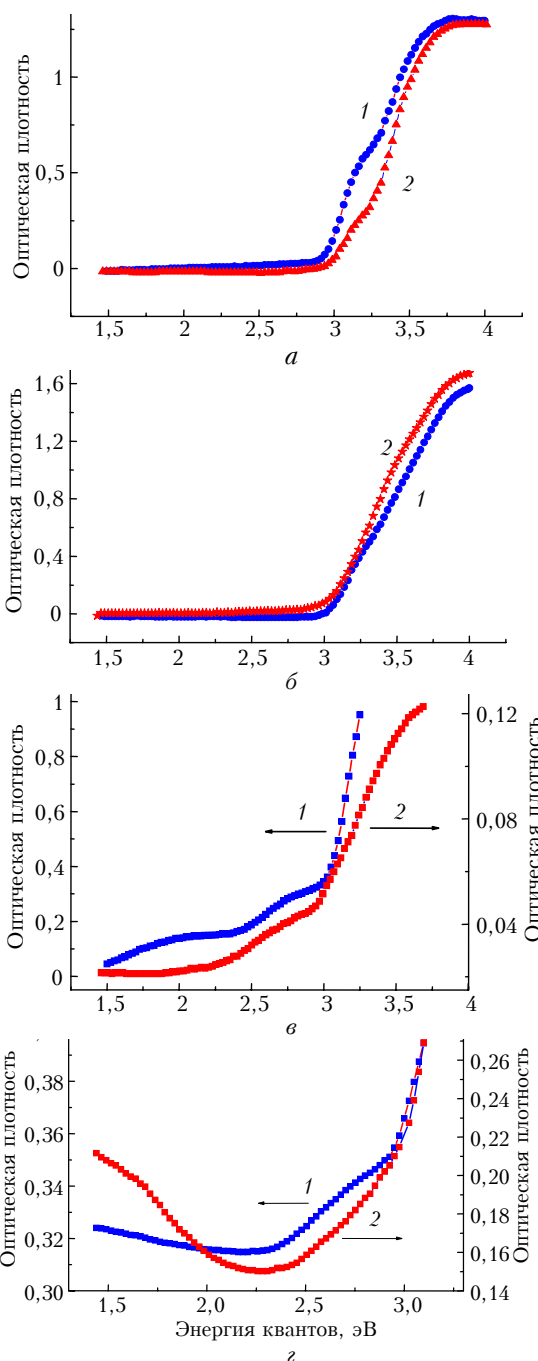


Рис. 1. Спектры оптической плотности диффузного отражения (СДО) образцов диоксида титана, измеренные относительно MgO . а: кривая 1 – плазмотронный способ получения, удельная поверхность $3 \text{ м}^2/\text{г}$, произведено в России; 2 – анатаз, прогретый при 1270 К, $8 \text{ м}^2/\text{г}$, Россия; б: 1 – плазмотронный способ, $50 \text{ м}^2/\text{г}$, фирма «Degussa»; 2 – плазмотронный способ, $100 \text{ м}^2/\text{г}$, Франция; в: 1 – рутил зеленоватого цвета, Институт катализа; 2 – используемый в реакторе диоксид титана (смесь рутил и анатаз); г: кривая 1 – после прогрева диоксида титана, используемого в реакторе, при температуре 620 К в течение 30 мин; 2 – диоксид титана, отобранный с помощью вакуумного импактора из газовой фазы сразу после сгорания пиротехнической смеси

Согласно этим данным в случае, если порошкообразные образцы диоксида титана состоят из

смеси рутила и анатаза, то на кривой края поглощения наблюдается перегиб (рис. 1,а, кривые 1, 2, и рис. 1,б, кривая 1). Этот перегиб отсутствует для модификаций анатаз (рис. 1,б, кривая 2) или рутил (рис. 1,в, кривая 1). Диоксид титана, производимый фирмой «Degussa», содержит рутил и анатаз наряду с аморфной фазой [10]. Край полосы поглощения порошкообразного анатаза смещен на 0,1–0,2 эВ в коротковолновую сторону по отношению к краю полосы поглощения порошкообразного рутила (соответственно 3,0 и 2,8–2,9 эВ).

Стехиометрия диоксида титана может быть нарушена за счет частичного восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} и образования вакансий решеточного кислорода, например в процессе получения оксида. При этом порошкообразные образцы TiO_2 окрашиваются и появляется поглощение в области поверхностного поглощения оксида.

На рис. 1,в (кривая 1) приведен спектр диффузного отражения полученного в Институте катализа СО РАН порошка TiO_2 , имеющего за счет нестехиометрического состава зеленый цвет. Согласно данным рентгеноструктурного анализа этот порошок содержит диоксид титана в кристаллической модификации рутил. Зеленоватый по цвету порошок диоксида титана, полученный сжиганием пиротехнической смеси, содержит TiO_2 модификации рутил в смеси с модификацией анатаз. При этом метод ЭПР подтверждает нарушенную стехиометрию порошка диоксида титана, используемого в фотосорбционных экспериментах, за счет наличия сигналов от катионов Ti^{3+} .

О нарушении стехиометрии TiO_2 свидетельствует и спектр диффузного отражения (рис. 1,в, кривая 2). Отметим, что порошок диоксида титана, используемый при регистрации спектров поглощения, не подвергали никакой дополнительной обработке и такой же образец диоксида титана использовали при нанесении на стенки фотореактора. Для диоксида титана, прогретого на воздухе при 620 К в течение 30 мин, спектр оптической плотности диффузного отражения приведен на рис. 1,г (кривая 1). Там же приведен (кривая 2) спектр диоксида титана, который отбирали из газовой смеси при помощи импактора (вакуумный пробоотборник серии СП, разработанный в Институте химической кинетики и горения СО РАН) тотчас же после сгорания пиротехнической смеси.

Таким образом, оптическое поглощение порошкообразных образцов диоксида титана, полученного сжиганием в воздухе пиротехнической смеси, содержащей микрочастицы титана, в области до края полосы собственного поглощения TiO_2 (соответствует части спектра солнечного тропосферного излучения) зависит от способа получения и последующей обработки образцов.

2. Химические и фотосорбционные свойства диоксида титана, полученного путем сжигания микрочастиц титана в воздухе

При откачке при комнатной температуре фотореактора с нанесенным TiO_2 с поверхности диокси-

да титана десорбируются в основном вода и углекислый газ. В ходе описываемых экспериментов пары воды всегда присутствуют в объеме фотореактора; при соединении реакторного объема с измерительным объемом пары воды задерживаются в объеме реактора ловушкой с охлаждающей смесью (этиловый спирт, охлажденный до температуры 173 К). Длительная (в течение 1 ч) откачка реакторного объема в высоковакуумной установке через ловушку с охлаждающей смесью приводит к десорбции части углекислого газа, адсорбированного на поверхности диоксида титана, и установлению квазиравновесного заполнения поверхности диоксидом углерода. Кинетика установления в темноте равновесного давления CO_2 приведена на рис. 2, кривая 1.

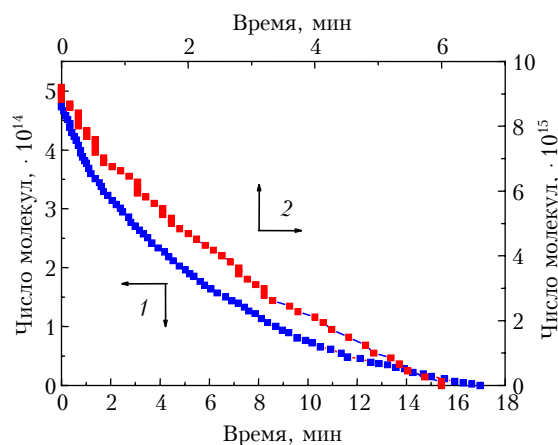


Рис. 2. Кинетика десорбции CO_2 с поверхности TiO_2 : кривая 1 — уменьшение в темноте количества молекул CO_2 (темновая десорбция) на поверхности TiO_2 ; 2 — уменьшение (дополнительно к темновому) количества молекул CO_2 при освещении поверхности TiO_2 через фильтр УФС (фотодесорбция)

Эта кинетика представлена как уменьшение количества адсорбированных на поверхности диоксида титана молекул CO_2 за счет десорбции, и наблюдаемая кинетика соответствует реакции первого порядка с постоянной времени $\tau_1 \approx 6$ мин.

Десорбционные эксперименты, проведенные с диоксидом титана, полученным путем горения в воздухе пиротехнической смеси, содержащей микрочастицы титана, никаких иных газов, кроме CO_2 и H_2O , выделяющихся в темноте при комнатной температуре с поверхности диоксида титана, в заметных количествах не обнаруживают.

Облучение образцов светом из видимой области спектра приводит к дополнительной десорбции CO_2 (рис. 2, кривая 2). Кинетика этой десорбции аналогична кинетике темновой десорбции CO_2 и характеризуется постоянной времени $\tau_2 \approx 5$ мин. Однако при этом количество фотодесорбированного диоксида углерода оказывается в 20 раз больше, чем в темноте. Кинетика фотодесорбции представлена на рис. 2 как уменьшение количества адсорбированных на поверхности TiO_2 молекул CO_2 .

На рис. 3 приведены данные масс-спектрометрического анализа изменения интенсивности пика

44 массы (основной пик диоксида углерода в масс-спектре) при освещении TiO_2 через интерференционные фильтры 436 и 308 нм. Кинетика фотодесорбции CO_2 при освещении светом через интерференционный фильтр 436 нм (область примесного поверхностного поглощения TiO_2 , см. рис. 1,б) отличается от кинетики, наблюдаемой при освещении через фильтр 308 нм (область собственного поглощения TiO_2 , см. рис. 1,б), более быстрым уменьшением скорости выделения диоксида углерода. В первом случае кинетика более соответствует кинетике реакции первого порядка, как и при освещении через фильтр УФС (рис. 2, кривая 2). Во втором случае кинетика описывается линейным уравнением.

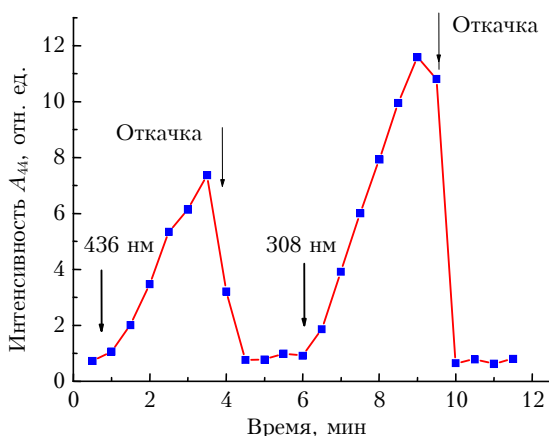


Рис. 3. Кинетика фотодесорбции CO_2 с поверхности TiO_2 при освещении квантами с длинами волн около 436 и 308 нм (масс-спектрометрические данные)

Измерение спектральных зависимостей квантового выхода фотодесорбции CO_2 показало, что квантовый выход десорбции максимален в области собственного поглощения диоксида титана (рис. 4, кривые 1 и 2).

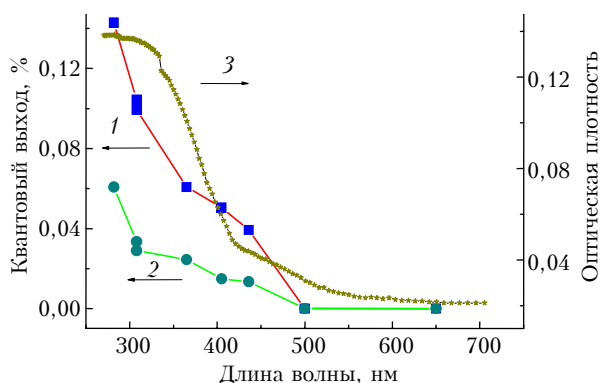


Рис. 4. Спектральные зависимости квантового выхода для диоксида титана, полученного сжиганием частиц титана в воздухе: кривая 1 – фотодесорбция CO_2 при первом освещении образца TiO_2 ; кривая 2 – фотодесорбция CO_2 после длительного облучения поверхности диоксида титана через фильтр УФС; 3 – СДО порошкообразного диоксида титана, используемого в реакторе

Для сравнения там же приведен спектр диффузного отражения порошкообразного диоксида

титана, использованного в данной работе (кривая 3). Увеличение времени действия излучения на поверхность TiO_2 до нескольких часов приводит к уменьшению квантового выхода фотодесорбции углекислого газа.

В полосе собственного поглощения TiO_2 (в том числе и для фильтра 308 нм) фотодесорбция CO_2 , вероятно, связана с глубоким фотокаталитическим окислением адсорбированных углеродсодержащих соединений кислородом воздуха [11]. В полосе поверхностного поглощения преобладают процессы, связанные с переносом электрона из валентной зоны оксида на поверхность и разрядкой поверхностных соединений (например, CO_3^- , CO_2^-) с переносом электрона в зону проводимости. Можно полагать, что в первом случае фотодесорбция CO_2 происходит при разрядке поверхностных карбонатных и карбоксилатных групп [12] подвижной дыркой валентной зоны. Во втором случае десорбция CO_2 связана с прямой разрядкой этих соединений. Эффективность процесса поглощения с образованием электронно-дырочных пар существенно выше эффективности поглощения в полосе поверхностного поглощения (см. спектр диффузного отражения диоксида титана на рис. 1,б, кривая 2). Квантовый выход фотодесорбции в полосе собственного поглощения диоксида титана также существенно выше, чем в полосе поверхностного поглощения (см. рис. 4).

Под действием «полного» излучения ртутной лампы ДРШ-250 или при облучении через фильтр УФС на диоксиде титана, полученном в условиях окружающего воздуха и выдержанном длительное время на воздухе, фотоадсорбцию фреона 22 (CHF_2Cl) и фреона 134а ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) наблюдать не удалось. Не наблюдается фотоадсорбция этих фреонов и в присутствии осушенного воздуха. Согласно литературным данным, фотокаталитическое окисление метана на TiO_2 не наблюдается [13, 14]. Однако на диоксиде титана модификации рутил, после его высокотемпературного кислородно-вакуумного прогрева, наблюдалась фотоадсорбция метана и водорода [15–17]. Фотосорбция метанового (фреон 22) и этанового (фреон 134а) производных регистрируется и эффективна на MgO и CaCO_3 , подвергнутых длительному воздействию воздуха [4, 18]. В то же время на поверхности диоксида титана эффективно протекает фотокаталитическое окисление оксида углерода [11] и некоторые другие газофазные реакции, например фотокаталитическое окисление алканов C_{2+} [13, 14, 19], ароматических углеводородов [20], фотокаталитическая деструкция хлорированных производных этилена [21, 22] и т.д.

Нам удалось наблюдать на поверхности TiO_2 фотоадсорбцию кислорода из воздуха, осушенного пропуская через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Одновременно с фотоадсорбцией кислорода протекает и фотодесорбция диоксида углерода. Начальная скорость фотоадсорбции кислорода превышает начальную скорость фотодесорбции CO_2 . При регистрации общего давления манометром Пирани наблюдается уменьшение давления (фотоадсорбция).

Кинетика уменьшения давления в реакционном объеме при освещении поверхности диоксида титана через фильтр УФС приведена на рис. 5, кривая 1 (манометрические данные). Там же кривой 2 показана кинетика уменьшения количества кислорода (фотоадсорбция кислорода) по изменению высоты пика 32-й массы в масс-спектре (масс-спектрометрические данные). Кинетика описывается уравнением первого порядка с $\tau_3 \approx 3$ мин. При этом кислород из реакционного объема фотоадсорбируется полностью. Количество фотоадсорбированного кислорода даже при первом освещении более чем в 5 раз превышает количество фотодесорбированного CO_2 . Кинетика фотодесорбции диоксида углерода, в присутствии кислорода в газовой фазе, характеризуется существенно большей постоянной времени ($\tau_4 \approx 10$ мин, рис. 5, кривая 3) по сравнению с постоянной времени для темновой десорбции (τ_1) и фотодесорбции CO_2 (τ_2).

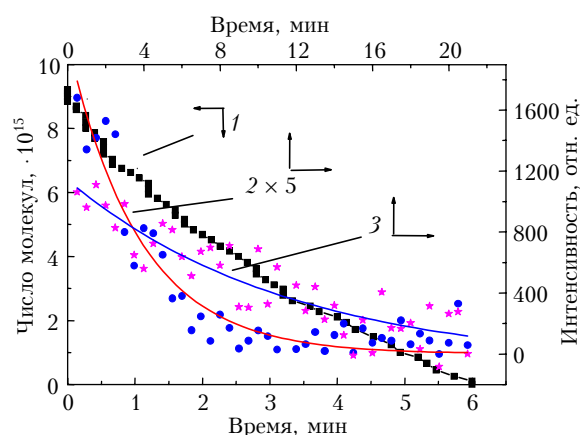


Рис. 5. Кинетика фотоиндуцированных процессов адсорбции на TiO_2 : кривая 1 – манометрические данные по фотосорбции кислорода из осушенного воздуха; 2 – данные по изменению интенсивности 32-й массы в масс-спектре при фотосорбции кислорода из смеси осушенного воздуха с фреоном 134а; 3 – уменьшение количества адсорбированного CO_2 при освещении поверхности TiO_2 через фильтр УФС (фотодесорбция, масс-спектрометрические данные)

Измерение спектральных зависимостей квантового выхода фотоадсорбции кислорода из осушенного воздуха показало, что фотоадсорбция более эффективно протекает в области собственного поглощения диоксида титана (рис. 6, кривые 2 и 3). Край спектра квантового выхода фотоадсорбции кислорода смещен в длинноволновую область (550 нм) по сравнению с краем спектральной зависимости квантового выхода для фотодесорбции CO_2 (500 нм), см. рис. 4.

Можно полагать, что фотосорбция кислорода на исследуемом типе диоксида титана не является результатом взаимодействия кислорода с электронными центрами поверхности, индуцированными светом. Расходование кислорода газовой фазы за счет его фотоадсорбции происходит вследствие взаимодействия молекул кислорода с соединениями, которые были адсорбированы на поверхности

TiO_2 из воздуха до этого, т.е. после получения и выдержки диоксида титана.

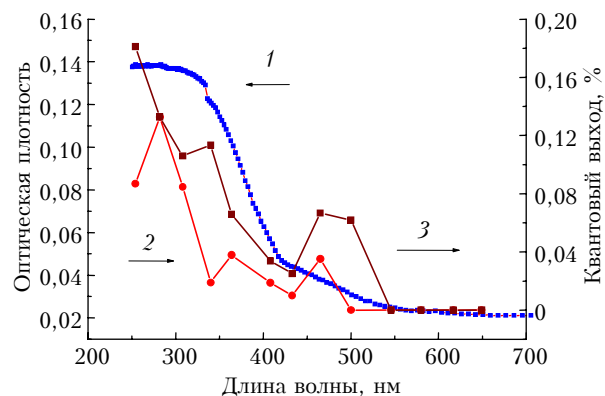


Рис. 6. Спектральные зависимости для диоксида титана, полученного горением частиц титана на воздухе: кривая 1 – СДО порошкообразного диоксида титана, используемого в реакторе; 2 – фотосорбция кислорода из осушенного воздуха; 3 – фотосорбция кислорода из смеси осушенного воздуха и фреона 134а

Регистрируемая кинетика фотосорбции кислорода близка к кинетике реакции первого порядка, в то время как кинетика фотадсорбции простых газов на оксидах металлов (фотоадсорбция на поверхностных центрах, образованных освещением) после термовакuumной обработки оксидов обычно имеет более сложный характер [17, 23, 24]. О взаимодействии кислорода с сорбированными соединениями свидетельствуют изменение постоянной времени кинетики фотодесорбции CO_2 в присутствии в реакционном объеме кислорода и увеличение количества образующегося при этом диоксида углерода. Расходование кислорода из газовой фазы на окисление под действием света органических адсорбированных на TiO_2 соединений предполагалось еще в работе [25].

Выводы

Таким образом, диоксид титана, полученный сжиганием пиротехнической смеси, содержащей частицы титана, по своим оптическим и химическим свойствам близок к диоксиду титана, получаемому другими способами. Ширины запрещенных зон TiO_2 различных способов приготовления совпадают, присутствует поглощение в области спектра до края собственного поглощения, связанное с нарушением стехиометрии диоксида титана.

Для TiO_2 наблюдаются фотодесорбция CO_2 и фотоадсорбция кислорода в широкой области спектра солнечного света в тропосфере. В то же время в экспериментах не отмечалось взаимодействия поверхности диоксида титана ни с метаном, ни этаном, а также их галогенсодержащими производными, но наблюдается фотокаталитическое окисление оксида углерода.

Можно предположить, что диоксид титана, полученный горением пиротехнической смеси на воздухе, будет активен в тех реакциях, в которых согласно литературным данным наблюдается

фотокаталитическое окисление, например окисление этилена и его галогенсодержащих производных, окисление карбоновых кислот, спиртов и т.п.

Работа поддержана грантом Программы «Ведущие научные школы России» НШ 2526.2006.3.

1. *Eapen B.Z., Hoffmann V.K., Schoenitz M., Dreizin E.L.* Combustion of aerosolized spherical aluminum powders and flakes in air // *Combustion Sci. and Technol.* 2004. V. 176. N 7. P. 1055–1069.
2. *Molodetsky I.E., Dreizin E.L., Vicenzi E.P., Law C.K.* Phases titanium combustion in air // *Combustion and Flame.* 1998. V. 112. N 3. P. 522–532.
3. *Гольдшлегер Я.И., Шафирович Е.Я.* Режимы горения магния в оксидах углерода // *Физ. горения и взрыва.* 1999. Т. 35. № 1. С. 42–50.
4. *Parmon V.N., Zakharenko V.S.* Photocatalysis and photosorption in the Earth's atmosphere // *Cat. Tech.* 2001. V. 5. N 2. P. 96–115.
5. *2nd European Meeting on «Solar-chemistry and Photocatalysis: Environmental Application».* Saint-Avold, France, May 29–31. 2002. Abstracts.
6. *Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замираев К.И.* Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли. I. Необратимая фотоадсорбция фреона 134а на оксиде магния в условиях, близких к атмосферным // *Кинет. и катал.* 1997. Т. 38. № 1. С. 140–144.
7. *Khromova S.A., Karasev V.V., Onischuk A.A., Glotov O.G., Zarko V.E.* Formation of nanoparticles of TiO₂ and Al₂O₃ at combustion of metal droplets // *Nonequilibrium Processes* / Eds: G. Roy, S. Frolov, A. Starik. M.: Torus Press, 2005. P. 225–234.
8. *Карасев В.В., Хромова С.А., Онищук А.А., Глотов О.Г., Пилюгина Е.А.* Образование наночастиц оксида металла в процессе горения капель Ti и Al // *Аэрозоли Спбири.* Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2005. С. 5.
9. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
10. *Bickley R.I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R.J.D.* Structural studies of P-25 titanium oxide // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 92. N 1. P. 178–186.
11. *Zakharenko V.S.* Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxides – components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmospheric conditions // *Catal. Today.* 1997. V. 39. N 3. P. 243–249.
12. *Jackson P., Parfitt G.D.* Infra-red study of the surface properties of rutile // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1972. V. 68. N 1. P. 896–906.
13. *Курбон Л., Форменти М., Жуйе Ф., Лисаченко А.А., Мартен Ж., Тейнер С.Ж.* Фотокаталитическое окисление углеводородов на TiO₂ // *Кинет. и катал.* 1973. Т. 14. № 1. С. 110–115.
14. *Mills A., Le Hunte S.J.* An overview of semiconductor photocatalysis // *Photochem. and Photobiol., A: Chemistry.* 1997. V. 108. N 1. P. 1–35.
15. *Рапопорт В.Л., Антипенко Б.М., Малкин М.Г.* Фотоадсорбция водорода и метана на двуокиси титана // *Кинет. и катал.* 1968. Т. 9. N 6. С. 1306–1314.
16. *Солоницын Ю.П., Кузьмин Г.Н., Шурыгин А.Л., Юркин В.М.* Квантовый выход фотосорбции, фото- и рентгеносорбционная емкость двуокиси титана по отношению к водороду // *Кинет. и катал.* 1976. Т. 17. № 5. С. 1267–1272.
17. *Басов Л.Л., Котова О.Б., Кузьмин Г.Н.* Рентгено- и фотопроцессы с участием простых молекул на поверхности оксидов // *Радиационно-каталитические процессы в дисперсных средах.* Новосибирск: Наука, 1992. С. 78–108.
18. *Захаренко В.С., Пармон В.Н.* Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли. II. Темновая и фотостимулированная адсорбция фреона 22 (CHF₂Cl) на MgO // *Кинет. и катал.* 2000. Т. 41. № 6. С. 834–838.
19. *Djeghri N., Formenti M., Juillet F., Teichner S.J.* Photointeraction on the surface of titanium dioxide between oxygen and alkanes // *Faraday Discussion, Chem. Soc.* 1974. V. 58. N 1. P. 185–193.
20. *Isidorov V.A., Klokoва E.M., Povarov V.G., Klokoва S.* Photocatalysis on atmospheric aerosols: Experimental studies and modeling // *Catal. Today.* 1997. V. 39. N 3. P. 233–242.
21. *Nimies M.R., Jacoby W.A., Blake D.M., Milne T.A.* Gas-phase photodestruction over TiO₂ powders of various chlorinated ethylene // *Environ. Sci. and Technol.* 1993. V. 27. N 3. P. 732–739.
22. *Driessen M.D., Goodman A.L., Miller T.M., Zaharias G.A., Grassian V.U.* Gas-phase photooxidation of trichloroethylene on TiO₂ // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. N 3. P. 549–556.
23. *Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А., Рапопорт В.Л., Солоницын Ю.П.* Фотосорбция простых газов и фотодиссоциация адсорбированных молекул на окисных адсорбентах // *Успехи фотоники.* Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. № 1. С. 78–111.
24. *Солоницын Ю.П.* Кинетика и возможный механизм фотосорбции кислорода на окиси цинка // *Кинет. и катал.* 1966. Т. 7. № 4. С. 480–488.
25. *Солоницын Ю.П.* Фотосорбция кислорода на окиси цинка: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Ленингр. ун-т, 1965. 118 с.

V.S. Zakharenko, V.N. Parmon, S.A. Khromova. Chemical and optical properties of the titanium dioxide produced from combustion of titanium microparticles in air.

It is shown that the titanium dioxide solid aerosol, obtained by pyrotechnic mixture combustion containing titanium microparticles has optic, chemical and photocatalytic properties close to properties of titanium dioxide produced by a different way. The production an aerosol cloud of such titanium dioxide directly in place of environment drastic pollution can be made for the cleaning of atmosphere near the pollution source.