

УДК 535.514+536.21+537.31

¹О. Алисиенок, ²Е. Шумская, ²А. Рогачев, ¹А. Лавицкая,
³А. Шемухин, ³А. Назаров, ³Ю. Балакшин,
⁴А. Козловский, ⁴М. Здоровец, ²Е. Канюков

УВЕЛИЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЭТФ МЕМБРАН, ПОКРЫТЫХ ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА ПУТЕМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ

¹БГТУ, Минск, Беларусь

²ИХНМ, Минск, 220072 Беларусь lunka7@mail.ru

³Институт ядерной физики им. Скобелевича, МГУ им.
М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Евразийский национальный университет, Астана,
Казахстан

Введение. Структуры на основе диоксида титана находят широкое применение в качестве фотокатализатора [1]. В наночастицах (НЧ) TiO_2 под действием света происходит образование электрон-дырочной пары, с последующим выходом носителей заряда на поверхность частицы, где они принимают непосредственное участие в каталитической реакции. С практической точки зрения наиболее эффективным видится использование TiO_2 в качестве покрытия, наносимого на пористую матрицу. При таком подходе системы типа «пористая матрица + НЧ TiO_2 » могут использоваться для процессов водоподготовки или фильтрации воздуха [2]. Например, в работе [3] в качестве основы рассматривается мезопористый SiO_2 , а в

работе [4] – трековые мембраны (ТМ) на основе полиимида. Принимая во внимание, что одним из наиболее используемых сегодня полимеров является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), в работе [5] проводится исследование покрытий TiO_2 , нанесенных на ПЭТФ ТМ методом вакуумного магнетронного напыления.

Еще одной проблемой на пути практического применения систем «пористая матрица + НЧ TiO_2 » является ширина запрещенной зоны диоксида титана, которая составляет $\sim 3,0\text{--}3,2$ эВ. В связи с этим фотокатализаторы на основе TiO_2 могут поглощать только ультрафиолетовый свет и небольшую область видимого диапазона [6]. Расширить диапазон фотопоглощения диоксида титана можно за счет химического или физического допирования различными катионными и анионными примесями. Ионная имплантация широко используется для эффективного улучшения фотоэлектрохимических характеристик материалов.

В работе демонстрируется возможность получения системы «пористая матрица ПЭТФ + НЧ TiO_2 » простым химическим методом, а также предлагается метод модификации структуры НЧ TiO_2 посредством низкоэнергетического облучения, что в итоге должно сказаться на фотокаталитической активности фильтрационных систем на основе ПЭТФ мембран, покрытых частицами диоксида титана.

Материалы и методы. Из ПЭТФ пленки толщиной 23 мкм типа Hostaphan® (Mitsubishi Polyester Film (Германия)) были получены ионно-трековые мембраны с порами 500 ± 20 нм и флюенсом 10^6 см⁻².

Гидрозоли диоксида титана получали двухстадийным методом. На первом этапе гидратированный диоксид титана осаждали из растворов тетрахлорида титана в воде

и изопропиловом спирте. Образовавшиеся осадки отфильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы хлора. На втором этапе гидратированный осадок диоксида титана подвергали пептизации. В качестве пептизирующей кислоты использовались сильные одноосновные неорганические кислоты: азотная и хлороводородная. ПЭТ ТМ промывали в ацетоне, сушили, затем погружали в золь с концентрацией 0,5 мас.% и выдерживали 60 с.

С целью увеличения ширины запрещенной зоны проведено облучение образцов ионами Ag с флюенсами 10^{11} – 10^{14} см⁻². Образцы исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и УФ- спектроскопии.

Результаты и обсуждение. Полученные образцы наноструктурированного покрытия TiO₂ исследованы СЭМ (рис.1).

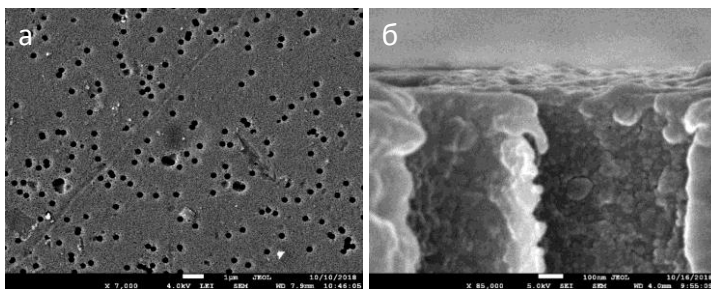


Рис 1. СЭМ-изображение системы «ПЭТФ+TiO₂»: поверхность (а), скол (б).

Система «пористая матрица ПЭТФ + НЧ TiO₂» представляет собой ТМ с плотным наноструктурированным слоем TiO₂, закрепленным низкотемпературной (120 °С) обработкой. На изображении скола различимы НЧ TiO₂ размерами не более 50 нм.

Литературные данные по анализу фотокаталитической активности диоксида титана (например, [7]) различных кристаллических фаз (анатаза, рутила и брукита) показывают, что анатаз является наиболее активным по сравнению с двумя другими. Таким образом, контроль состава кристаллической фазы частиц важен для создания материала с необходимыми фотокаталитическими параметрами. Рентгенограммы образцов до и при облучении различными флюенсами ионов Ag показаны на рис.2, кристаллографические параметры анатаза приведены в таблице 1.

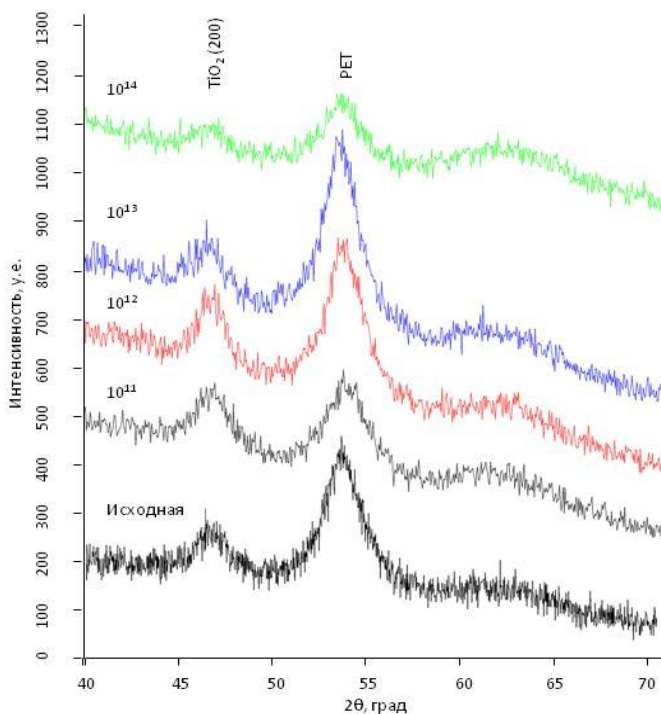


Рис. 2. Рентгенограммы систем «ПЭТФ+TiO₂» до и после облучения ионами Ag.

Из анализа рентгена видно, что на всех образцах регистрируется анатаза и при изменении флюенса облучения происходит изменение кристаллической структуры TiO₂-покрытия.

Таблица 1. Структурные характеристики TiO₂ на поверхности ПЭТФ.

№	Фаза	d, Å	L, нм	a, Å	FWHM	K, %
TiO ₂ -Initial	Анатаза – тетрого- нальная – I41/ amd(141), (hkl) 200	1,9348	7,92	a=3,87725, c=9,57156	1,215	58,1
TiO ₂ -10 ¹¹		1,9325	6,69	a=3,86128, c=9,60904	1,439	72,6
TiO ₂ -10 ¹²		1,934	7,31	a=3,88475, c=9,62600	1,316	74,5
TiO ₂ -10 ¹³		1,9478	9,53	a=3,89161, c=9,64676	1,008	70,2
TiO ₂ -10 ¹⁴		1,9478	9,47	a=3,89849, c=9,63730	1,017	67,1

Из анализа данных в таблице 1 видно, что при увеличении флюенса облучения параметры кристаллической решетки (*a*) увеличиваются. Средний размер кристаллитов (*L*) также имеет тенденцию к увеличению. Показатель степени кристалличности (*K*) ведет себя неординарно. Сначала степень кристалличности с увеличением флюенса облучения увеличивается, однако, после 10¹² см⁻² начинает уменьшаться.

Учитывая существенные структурные изменения, можно ожидать изменение зонной структуры частиц диоксида титана, что в итоге должно сказаться на фотокаталитической активности фильтрационных систем на основе ПЭТФ мембран, покрытых частицами диоксида . Такие изменения должны обеспечить возможность использования фильтрационных систем «пористая матрица ПЭТФ + НЧ TiO₂» для очистки воды или воздуха с

удалением болезнетворных бактерий за счет фотокатализа под воздействием солнечного света.

Заключение.

Золь-гель методом были получены системы «пористая матрица ПЭТФ + НЧ TiO_2 ». Покрытие из диоксида титана представляет собой наноструктурированный устойчивый слой частиц с присутствием анатаза в составе. Проведена модификация фазы диоксида титана за счет низкоэнергетичного облучения ионами аргона с флюенсами $10^{11} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Продемонстрированы существенные изменения в кристаллической структуре TiO_2 , что косвенно указывает на изменения его зонной структуре. В последующих работах планируется провести детальное исследование взаимосвязи особенности кристаллической структуры частиц диоксида титана на поверхности ПЭТФ мембран с их фотокаталитической активностью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 18-32-20193.

Литература.

1. A.L. Linsebigler, et al., Chem. Rev. 95 (1995) 735–758
2. Saqib N, Environ Sci Pollut Res Int. 2016; 23(16):15941-51
3. T. Froeschl, et al., Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 5313–5360.
4. D. Fink, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90 (2006) 1458–1470
5. O. V Artoshina, et al., Inorg. Mater. 52 (2016) 945–954
6. Toledano G, Chemosphere. 2018; 209:534-541
7. A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann, D. Bahnemann, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 2461–2465. doi:10.1021/jz201156b.