

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

О. Алисиенок¹, Е. Шумская², А. Рогачев²,
А. Лавицкая¹, А. Шемухин³, А. Назаров³, Ю. Балакшин³,
А. Козловский⁴, М. Здоровец⁴, Е. Канюков²

¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

²Институт химии новых материалов,
г. Минск, Республика Беларусь, lunka7@mail.ru

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

⁴Евразийский национальный университет,
г. 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 полиэтилен-тетрафталат (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 простыми химическими методами, 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 отфильтровывали 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).

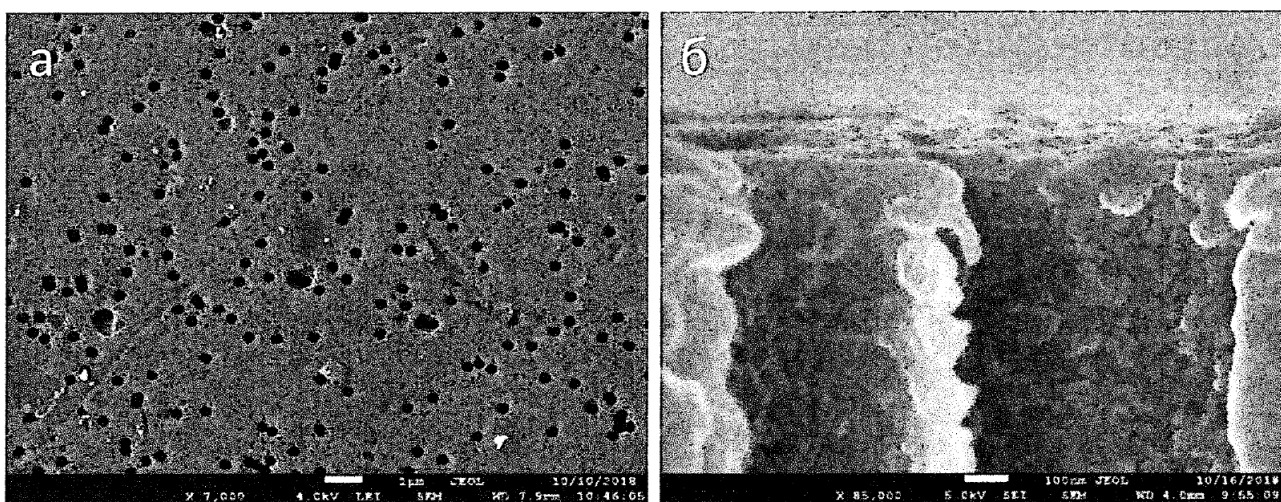


Рис 1. СЭМ-изображение системы ПЭТФ+TiO₂: поверхность (а), скол (б)

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.

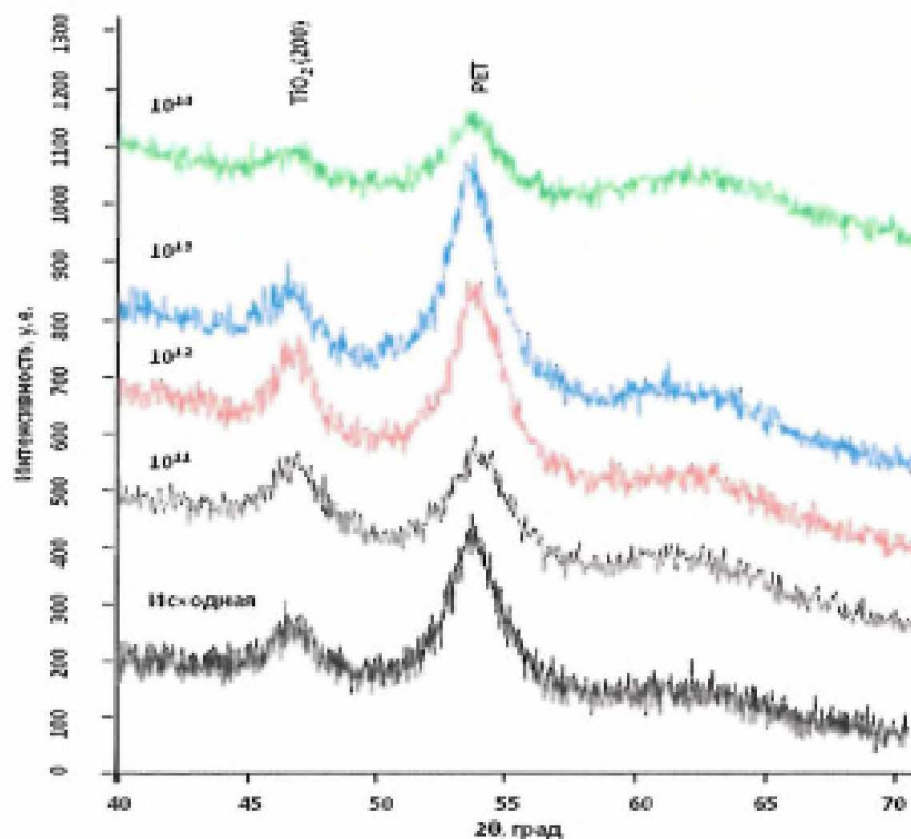


Рис. 2. Рентгенограммы систем ПЭТФ + TiO₂ до и после облучения ионами Ag

Структурные характеристики TiO₂ на поверхности ПЭТФ

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

Из анализа рентгена видно, что на всех образцах регистрируется анатаза и при изменении флюенса облучения происходит изменение кристаллической структуры TiO_2 -покрытия.

Из анализа данных в таблице 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 10^{12} см^{-2} начинает уменьшаться.

Учитывая существенные структурные изменения, можно ожидать изменения 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 TiO_2 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 в 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 РФФИ, грант 18-32-20193.

Литература

1. Linsebigler A. L. [et al.] Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. Vol. 95. 1995. – P. 735–758.
2. Saqib N. A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater// Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2016; 23(16). – P. 15941–51.
3. Froeschl T. [et al.] High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis // Chem. Soc. Rev. 41(2012). –P. 5313–5360.
4. Fink D. [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90 (2006). – P. 1458–1470.
5. Artoshina O. V. [et al.] Structure and phase composition of thin TiO₂ films grown on the surface of metallized track-etched polyethylene terephthalate membranes by reactive magnetron sputtering // Inorg. Mater. 52 (2016). – P. 945–954.
6. Toledano G. // Chemosphere. – 2018; 209. – P. 534–541.
7. Ahmed A.Y., Kandiel T.A., Oekermann T., Bahnemann D. // Phys. Chem. Lett. 2 (2011). – P. 2461–2465.