

## ПЭТФ-МЕМБРАНЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

<sup>1</sup>Алисиенок О.А., <sup>1</sup>Шидловская В.Г., <sup>2</sup>Мельникова Г.Б., <sup>3,4</sup>Козловский А.Л., <sup>3,4</sup>Здоровец М.В.,  
<sup>5</sup>Кутузов М.Д., <sup>5</sup>Шумская Е.Е., <sup>5</sup>Канюков Е.Ю.\*

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
220072, Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 15

<sup>3</sup>Институт ядерной физики, 010008, Казахстан, г. Астана, пр. Абылай Хана, 1

<sup>4</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева,  
010008, Казахстан, г. Астана, пр. Абылай Хана

<sup>5</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072, Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 19,

\* *Ka.Egor@mail.ru*

**Введение.** В настоящее время большой интерес вызывают низкоразмерные объекты, которые обладают рядом необычных свойств. За счет дешевизны, простоты синтеза и высоких эксплуатационных качеств среди нанобъектов особый интерес представляют структуры на основе диоксида титана, который находит широкое применение в качестве сорбента или фотокатализатора [1]. В  $\text{TiO}_2$  под действием ближнего УФ-излучения происходит образование электрон-дырочной пары, с последующим выходом носителей заряда на поверхность частицы. Такие фотогенерированные носители заряда могут мигрировать по поверхности и принимать участие в химических реакциях. Причем, такое участие может приводить к образованию свободных радикалов, которые могут окислять (минерализовать) практически любое органическое соединение до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [2].

Принимая во внимание невысокую цену и фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$ , перспективным видится его применение для очистки воды или воздуха от органических соединений. При этом с точки зрения практического применения наиболее эффективным видится использование  $\text{TiO}_2$  не в виде индивидуального соединения, а в качестве покрытия, нанесенного на пористую матрицу. При таком подходе молекулы органических веществ, содержащиеся в потоке воды или воздуха будут адсорбироваться на поверхности  $\text{TiO}_2$  и под действием света от УФ-источника окисляться до углекислого газа и воды [3]. Кроме того, образующиеся свободные радикалы будут губительными для вредных микроорганизмов, которые в обычных условиях обладают устойчивостью к ультрафиолету [4].

В настоящее время уже ведутся работы по созданию гибридных фотокаталитических систем типа «пористая мембрана +  $\text{TiO}_2$ » для процессов водоподготовки и фильтрации воздуха. Например, в работе [5] в качестве основы рассматривается мезопористый  $\text{SiO}_2$ , а в работе [6] разработаны подходы к получению фотокаталитических фильтрационных материалов на базе трековых мембран (ТМ) из полиимида. Принимая во внимание, что полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее используемых сегодня полимеров, в работе [7] проводится исследование покрытий  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на ПЭТФ ТМ методом вакуумного магнетронного напыления. Авторы указывают, что используемая ими технология получения пленок  $\text{TiO}_2$  требует значительного усовершенствования с целью обеспечения дополнительной защиты нанесенного на полимер металла от воздействия кислорода плазмы и в системе планарного магнетрона.

Учитывая высокую перспективность использования ПЭТФ ТМ в качестве основы фотокаталитических фильтрационных материалов и принимая во внимание сложности, с

которыми столкнулись авторы [7], в настоящей работе для получения системы «ПЭТФ ТМ +  $TiO_2$ » проводится двухступенчатый гидролиз диоксида титана, включающий осаждение гидратированного  $TiO_2$  из растворов тетрахлорида титана и пептизацию в смеси азотной и хлороводородной кислот, а также анализируются морфологические особенности полученных систем с использованием высокоразрешающих методов контроля.

**Методика эксперимента.** ПЭТФ пленки с толщиной 23 мкм типа Hostaphan® (Mitsubishi Polyester Film (Германия)), облучались на циклотроне DC-60 ионами Кг с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом  $10^4$  см<sup>-2</sup>, сенсibilizировались УФ-лампой (253,7 нм), полученные треки растравливались в 2,2 М растворе NaOH при температуре 85°C в течении 5 минут. ТМ промывали в нейтрализующем растворе и дистиллированной воде. Поверхность ТМ изучалась сканирующим электронным микроскопом JEOL-7500F (СЭМ) на 50 порах на каждом образце, в результате чего было показано, что поры после травления имеют диаметр 500 нм (рис. 1).

Гидрозоли диоксида титана получали двухступенчатым методом. На первом этапе проводили осаждение гидратированного диоксида титана из растворов тетрахлорида титана (растворы в воде и изопропиловом спирте). Полученные осадки фильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы хлора. На втором этапе полученный осадок гидратированного диоксида титана подвергался пептизации. В качестве кислоты-пептизатора использовали сильные одноосновные неорганические кислоты: азотную и хлороводородную. ПЭТФ ТМ предварительно промывали в ацетоне, сушили. Затем погружали в золь с концентрацией 0,5 мас. % (образец 1), 1% (образец 2) и 3% (образец 3) и выдерживали в течение 60 сек. Далее пленки промывали в дистиллированной воде методом погружения. Цикл «нанесение золя – промывка» повторяли три раза. Термообработку ПЭТФ ТМ с осажденным  $TiO_2$  проводили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 15 минут.

Результаты осаждения диоксида титана контролировали посредством изучения поверхности образцов «ПЭТФ-мембрана +  $TiO_2$ » методами СЭМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ, НТ-206, ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь). Сканирование поверхности проводилось в контактном режиме сканирования с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 35 (Mikromasch, Эстония) жесткостью 4,5 Н/м и радиусом кривизны не более 15 нм.

**Результаты и обсуждение.** Характерные СЭМ и АСМ-изображения образцов диоксида титана, осажденного на поверхность ПЭТФ ТМ, приведены на рисунке 2. Из рисунков 2а-2в видно, что с повышением концентрации  $TiO_2$  происходит изменения в морфологии осадка: от тонкой пленки на поверхности ПЭТФ с образованием отдельных протяженных островков из конгломератов оксида титана при 0,5 мас. %, которые при увеличении концентрации золя до 1% трансформируются в расположенные случайным образом частицы кристаллической фазы  $TiO_2$  с микронными размерами. Дальнейшее увеличение концентрации до 3% приводит к образованию сплошной пленки  $TiO_2$  на поверхности ПЭТФ. Результаты СЭМ подтверждаются данными АСМ-сканирования поверхности (рисунки 2г-2и). При минимальной концентрации золя поверхность образца имеет рельеф близкий к рельефу ПЭТФ-мембран. С повышением концентрации золя на поверхности регистрируются отдельные кристаллиты, а при максимальной концентрации на поверхности присутствует

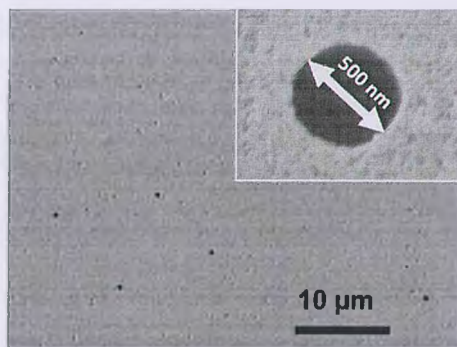


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности ПЭТФ ТМ. На вставке приведено увеличенное изображение отдельной поры



сплошная пленка, которая имеет мелкозернистую текстуру с характеристическим размером отдельных зерен порядка 500 нм.

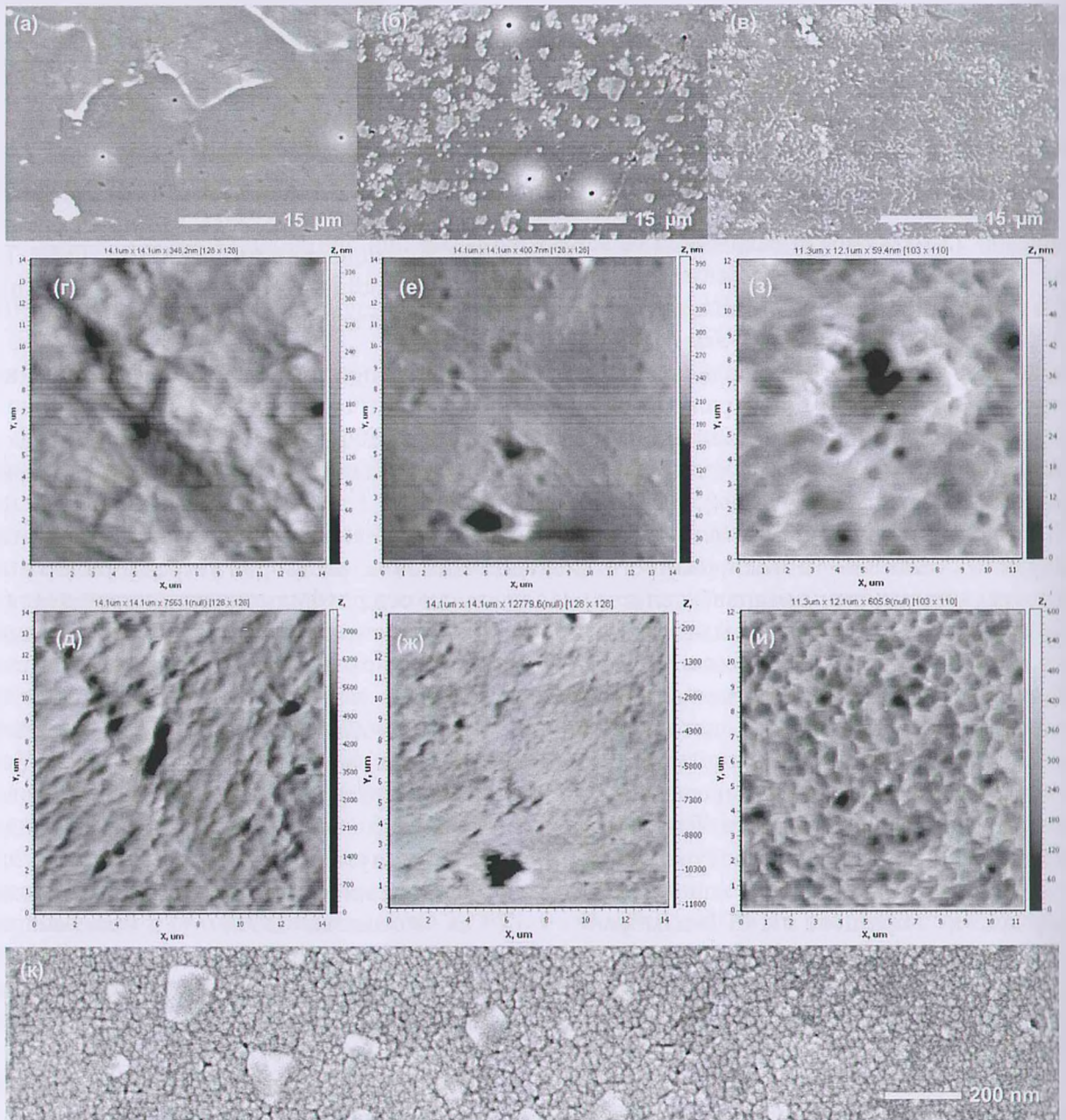


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности для систем «ПЭТФ ТМ +  $\text{TiO}_2$ »: образец 1 – а, высокого разрешения поверхности – к, образца 2 – б, образца 3 – в; АСМ-изображения поверхности в режиме «топография» (г, е, з) и «латеральных сил» (д, ж, и) для образцов 1 (г, д), 2 (е, ж) и 3 (з, и).

Стоит отметить, что диоксид титана в обычном состоянии обладает невысокой каталитической активностью, которая связана с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (~250 нс) [8]. Однако, при этом  $\text{TiO}_2$  обладает низкой квантовой эффективностью, из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда. В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных



порошков диоксида титана. Связано это с тем, что при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электронно-дырочной пары. Также, за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность оксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности. Таким образом, учитывая, что наибольшую активность имеют наноразмерные частицы оксида титана, основной упор в работе был сделан на изучение образца 1. Исследования с использованием СЭМ высокого разрешения (рис. 1к) свидетельствуют о том, что разработанная технология модификации ПЭТФ ТМ диоксидом титана обеспечивает стабильный размер частиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности ПЭТФ в интервале 10-20 нм с вкраплением отдельных кристаллитов с характеристическими размерами до 150-200 нм.

**Выводы.** Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность покрытия поверхности ПЭТФ ТМ наночастицами диоксида титана, размеры которых могут регулироваться режимами синтеза. Размер частиц  $\text{TiO}_2$ , получаемых на поверхности ПЭТФ ТМ при концентрации золя 0,5 мас. %, в интервале 10-20 нм, указывает на перспективность их использования для создания дышащего активного функционального материала, который может быть использован для упаковки пищевых продуктов или стерильных медицинских пластырей, имеющих антибактериальную и самоочищающуюся поверхность. Используемый фотокаталитический процесс дает уникальную возможность глубоко окислять органические соединения в достаточно мягких условиях, а простота реализуемых устройств позволяет рассчитывать на широкие перспективы использования фотокатализа на практике. Также стоит отметить, что важным преимуществом реализуемых систем «ПЭТФ ТМ +  $\text{TiO}_2$ » будет являться то, что катализатор может быть использован повторно. А источником УФ излучения, требуемого для запуска химической реакции может являться солнечный свет.

- [1] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [2] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 401–425. doi:10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [3] D.F. Ollis. *Comptes Rendus l'Académie Des Sci. - Ser. IIC - Chem.* 3 (2000) 405–411.
- [4] D.M. Blake. *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, 2001.
- [5] T. Froeschl, U. Hoermann, P. Kubiak, and ect. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5313–5360. doi:10.1039/c2cs35013k.
- [6] D. Fink, J. Rojas-chapana, A. Petrov, H. Tributsch, and ect. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1458–1470. doi:10.1016/j.solmat.2005.10.022.
- [7] O. V Artoshina, F.O. Milovich, A. Rossouw, B.L. Gorberg, L.D. Iskhakova, and ect. *Inorg. Mater.* 52 (2016) 945–954. doi:10.1134/S0020168516080021.
- [8] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang. *Chem. Mater.* (2002) 3808–3816.