

УДК 544.478, 621.382.049.77

Алисиенок О.А.¹, Лавицкая А.С.¹, Шумская Е.Е.², Жидко Т.В.^{2,3},
Хорошко Л.С.³, Ворошкевич Д.С.³

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

КАТАЛИТИЧЕСКИ- АКТИВНЫЕ ПЭТФ-МЕМБРАНЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Введение. Структуры на основе диоксида титана находят широкое применение в качестве сорбента или фотокатализатора. В TiO_2 под действием ближнего УФ-излучения происходит образование электрон-дырочной пары, с последующим выходом носителей заряда на поверхность частицы, и мигрируют по поверхности, принимая участие в химических реакциях. Это приводит к образованию свободных радикалов, которые могут окислять (минерализовать) практически любое органическое соединение до CO_2 и H_2O .

Принимая во внимание невысокую цену и фотокаталитическую активность TiO_2 , перспективным видится его применение для очистки воды или воздуха от органических соединений. С точки зрения практического применения наиболее эффективным видится использование 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 TiO_2 и под действием света от УФ-источника окисляться до углекислого газа и воды. Кроме того, образующиеся свободные радикалы будут губительными для вредных микроорганизмов, которые в обычных условиях обладают устойчивостью к ультрафиолету.

В работе получены системы «ПЭТФ ТМ + TiO_2 », исследованы морфология и структурные характеристики полученных систем, изучена фотокаталитическая активность.

Методика эксперимента. ПЭТФ пленки с толщиной 123 мкм типа Hostaphan® (Mitsubishi Polyester Film (Германия)), облучались на циклотроне DC-60 ионами Kr с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом 10^4 см^{-2} , сенсибилизировались 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.

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.% 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. Состав и структурные особенности исследовались методами энергодисперсионного анализа (ЭДА, Oxford Instr.), рентгенофазового анализа (РФА, D8 ADVANCE ECO) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС, INTEGRA Spectra).

Фотокаталитическую активность исследуемого образца в отношении органических загрязнителей изучали по степени декомпозиции модельного загрязнителя – красителя Родамина В в водном растворе с концентрацией 2,5 мг/л. Экспонирование осуществляли облучением растворов источником ультрафиолетового излучения ($\lambda_{max} = 365$ нм) в течение 4 ч. Изменение концентрации красителя в растворе определяли по оптическим спектрам его поглощения в диапазоне длин волн 400–800 нм, записанным на одноканальном спектрофотометре Proscan MC122 при комнатной температуре. Влияние абсорбции красителя мембраной на спектры поглощения растворов инструментально не зарегистрировано.

Результаты и обсуждение. Были получены ионно-трековые мембраны с диаметрами пор 500 ± 15 нм (рис. 1). Из СЭМ-изображения (рис. 1в) видно, что в результате двухступенчатого гидролиза диоксида титана на поверхности полимерной мембраны формируется достаточно равномерное покрытие, состоящее из НЧ TiO_2 , равномерно распределенных по поверхности мембраны. СЭМ-

изображение высокого разрешения скола модифицированной мембраны (рис. 1г), показывает, что на поверхности мембран формируются отдельные НЧ TiO_2 с размерами до 50 нм. На стенках пор также локализуется TiO_2 в виде отдельных НЧ, однако, НЧ имеют более гладкую форму, чем НЧ на поверхности у которых наблюдаются острые кристаллические грани. Также сколы (рис. 1е) позволяют оценить толщину слоя диоксида титана на поверхности мембраны, которая не достигает 100 нм.

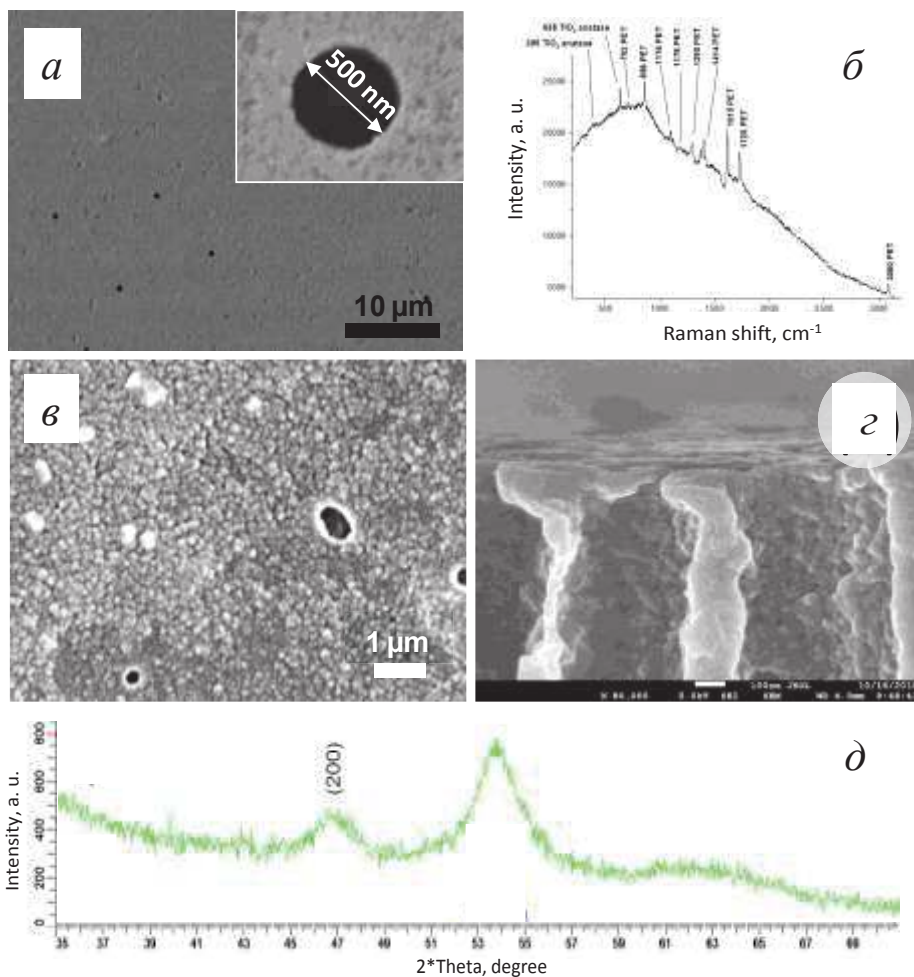


Рисунок 1. Морфологические и структурные особенности системы «ПЭТФ-мембрана + TiO_2 »: СЭМ-изображение мембраны (а), КРС-спектр системы «ПЭТФ-мембрана + TiO_2 » (б); СЭМ-изображение системы (в) скола (г), РФА (д).

На рентгеновской дифрактограмме (рис. 1д) присутствуют пики характерные для TiO_2 -анатаза, которая имеет тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой $I41/amd(141)$ и параметрами решетки $a=3,88426$, $c=9,63115$ $d=1,95029$. Размеры кристаллитов составляют $L=12,05$ нм при степени кристалличности

диоксида титана 53,7 %. Спектр КРС системы «ПЭТФ-мембрана + TiO_2 » подтвердил присутствие на поверхности ПЭТФ-пленок наночастиц TiO_2 -анатаза, характерные полосы комбинационного рассеяния кристаллической формы анатаза наблюдаются при 395, и 638 см^{-1} . Другие колебательные моды анатазы ($140, 190, 350$ и 520 см^{-1}), очевидно перекрываются спектром полимера.

На рис. 2, а приведены спектры поглощения исходного тестового раствора и раствора после экспонирования в присутствии мембраны с TiO_2 . Относительное уменьшение концентрации Родамина В в растворе (C/C_0), оцененное по отношению пиковой интенсивности поглощенного излучения в облученном растворе к пиковой интенсивности поглощения излучения в исходном растворе (на длине волны 553 нм), составило 31 % (рис. 2, б).

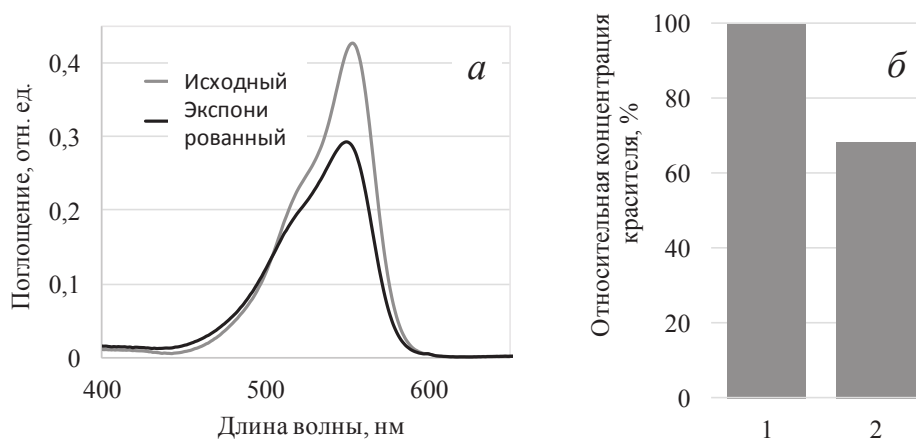


Рисунок 2. Спектры поглощения тестовых растворов (а) и изменение относительной концентрации Родамина В (б) после экспонирования

Выводы. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность покрытия поверхности ПЭТФ ТМ наночастицами диоксида титана. Размер частиц TiO_2 , получаемых на поверхности ПЭТФ ТМ при концентрации золя 0,5 мас. %, составляют 50 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 окислять органические соединения и позволяет рассчитывать на широкие перспективы использования фотокатализа на практике. Также стоит отметить, что важным преимуществом реализуемых систем «ПЭТФ ТМ + TiO_2 » будет являться то, что катализатор может быть использован повторно.