

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЭТФ-МЕМБРАН

А.П. Евсеев<sup>1</sup>, А.В. Назаров<sup>1</sup>, А.А. Шемухин<sup>1</sup>, Г.Б. Мельникова<sup>2</sup>,  
А.Л. Козловский<sup>3,4</sup>, М.В. Здоровец<sup>3,4</sup>, О.А. Алисиенок<sup>5</sup>,  
М.Д. Кутузов<sup>6</sup>, Е.Е. Шумская<sup>6</sup>, Е.Ю. Канюков<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси  
<sup>3</sup>Институт ядерной физики, Казахстан

<sup>4</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева

<sup>5</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>6</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению

**Введение.** Диоксид титана находит широкое применение в качестве сорбента или фотокатализатора [1]. Фотогенерированные носители заряда могут мигрировать по поверхности и принимать участие в химических реакциях, которое может приводить к образованию свободных радикалов и могут окислять практически любое органическое соединение до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [2]. Для 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 будут адсорбироваться на поверхности  $\text{TiO}_2$  и под действием света от УФ-источника окисляться до углекислого газа и воды [3]. Образующиеся свободные радикалы будут губительными для вредных микроорганизмов, которые в обычных условиях обладают устойчивостью к ультрафиолету [4].

Ведутся работы по созданию гибридных фотокаталитических систем типа «пористая мембрана +  $\text{TiO}_2$ » для процессов водоподготовки и фильтрации воздуха [5]. Например, в работе [6] в качестве основы рассматривается мезопористый  $\text{SiO}_2$ , а в работе [7] разработаны подходы к получению фотокаталитических фильтрационных материалов на базе трековых мембран (ТМ) из полиимида.

В настоящей работе для получения фотокаталитически активных фильтрационных систем на основе модифицированных ПЭТФ-мембран проводится двухступенчатый гидролиз диоксида титана, включающий осаждение гидратированного  $\text{TiO}_2$  из растворов тетрахлорида титана и пептизацию в смеси азотной и хлороводородной кислот, а также

анализируются морфологические и структурные особенности полученных систем и изучаются спектральный диапазон их функционирования на основе изучения спектров поглощения.

**Методика.** ПЭТФ ТМ с толщиной 23 мкм типа Hostaphan® с диаметрами пор 500 нм и флюенсом  $10^4 \text{ см}^{-2}$  были использованы в качестве основы для фотокаталитической системы с наноструктурным покрытием  $\text{TiO}_2$ . Гидрозоли диоксида титана получали двухступенчатым методом: осаждение гидратированного диоксида титана из растворов тетраоксида титана (растворы в воде и изопропиловом спирте) и пептизация полученного осадка. 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  $\text{TiO}_2$  проводили в сушильном шкафу при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 15 минут. Результаты осаждения диоксида титана контролировали посредством изучения поверхности образцов «ПЭТФ-мембрана +  $\text{TiO}_2$ » методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, NT-206) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 35 (Mikromasch). Рентгено-структурный анализ (XRD, D8 ADVANCE ESO) проводился с использованием  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ ). УФ- спектр снимался на Specord-250 BU в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм со скоростью сканирования 10 нм/с.

**Результаты и обсуждения.** Характерные АСМ-изображения образцов диоксида титана, осажденного на поверхность ПЭТФ ТМ, приведены на рисунке 1. Из рисунков 1а-1в видно, что с повышением концентрации  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  с микронными размерами. Дальнейшее увеличение концентрации до 3% приводит к образованию сплошной пленки  $\text{TiO}_2$  на поверхности ПЭТФ..

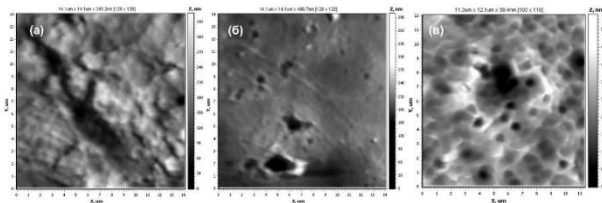


Рисунок 1 - АСМ-изображения поверхности систем «ПЭТФ ТМ +  $TiO_2$ »: образец 1 – а, высокого разрешения поверхности – г, образца 2 – б, образца 3 – в

Кристаллическая фаза  $TiO_2$  анатаз, является наиболее каталитически активной по сравнению с двумя другими (рутил и брукит) [8]. Таким образом, контроль фазового состава частиц является важным фактором для управления свойствами конечного материала. Рентгенограммы для образцов 1-3 приведены на рисунке 2.

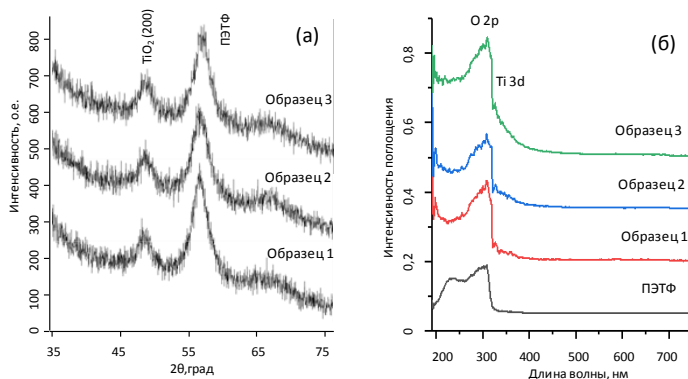


Рисунок 2 - РСА спектр системы «ТМ +  $TiO_2$ » (а), УФ спектры поглощения для ПЭТФ ТМ и для системы «ТМ +  $TiO_2$ » (б)

Рентгенограммы имеют схожий вид с ярковыраженной кристаллической фазой – анатаза с текстурным направлением (200). Параметры кристаллической структуры меняются незначительно и могут быть объяснены присутствием аморфной фазы в составе образцов (по результатам РСА менее 50%). При этом размер кристаллитов составляет 12,05 нм, 11,84 нм и 10,77 нм соответственно.

Рабочая спектральная область образцов определена на основании спектров поглощения с помощью УФ-спектроскопии (рисунок 2б). Для всех трех образцов наблюдается поглощение в диапазоне длин волн до 400 нм. Пики поглощения можно отнести к: 340 нм — к

аморфной фазе (O 2p состояние), а 390 нм — (Ti 3d состояние). Для образца 3, соответствующего тонкой пленке, поглощаемая энергия несколько выше (пик в области 390 нм), что может быть связано с увеличением количества осевшего TiO<sub>2</sub> и незначительном изменении кристаллической структуры. Спектральная область поглощения  $\lambda < 400$  нм осложняет его использование при воздействии солнечного света. Для расширения диапазона фотопоглощения диоксид титана в дальнейшем планируется провести допирование TiO<sub>2</sub> различными катионными и анионными примесями для образования полос поглощения в видимой области спектра. При создании композитов с введенными модификаторами, поглощающими в видимой области спектра, такими как, например, благородные металлы (Pt, Au) или оксиды меди повышается вероятность разделения фотогенерированных носителей заряда, за счет межфазного переноса электрона [9]. Создание композитов на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана позволяет улучшить его характеристик как фотокатализатора, работающего в видимой области спектра [10].

**Выводы.** Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность покрытия поверхности ПЭТФ ТМ наночастицами диоксида титана, размеры которых могут регулироваться режимами синтеза. Размер частиц TiO<sub>2</sub>, получаемых на поверхности ПЭТФ ТМ при концентрации золя 0,5 мас. %, в интервале 10-20 нм, содержащих кристаллическую фазу анатазы, указывает на перспективность их использования для создания дышащего активного функционального материала. Преимуществом реализуемых систем «ПЭТФ ТМ + TiO<sub>2</sub>» после допирования TiO<sub>2</sub> различными катионными и анионными примесями будет является то, что катализатор может быть использован повторно, а источником УФ излучения, требуемого для запуска химической реакции может являться солнечный свет.

#### *Библиографический список*

1. A.L. Linsebigler, G. Lu, and J.T. Yates: "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results." *Chem. Rev.* vol. 95, pp. 735–758, 1995.
2. T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, et al.: "High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis." *Chem. Soc. Rev.* vol. 41, no. 15, pp. 5313, 2012. doi: 10.1039/c2cs35013k.
3. D.F. Ollis: "Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water." *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC*

- *Chem.* vol. 3, pp. 405–411, 2000.

4. D.M. Blake: “Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air.”, 2001.

5. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, et al.: “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production.” *Renew. Sustain. Energy Rev.* vol. 11, pp. 401–425, 2007. doi: 10.1016/j.rser.2005.01.009.

6. T. Froeschl, U. Hoermann, P. Kubiak, et al.: “High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis.” *Chem. Soc. Rev.* vol. 41, pp. 5313–5360, 2012. doi: 10.1039/c2cs35013k.

7. D. Fink, J. Rojas-chapana, A. Petrov, et al.: “The ‘artificial ostrich eggshell’ project: Sterilizing polymer foils for food industry and medicine.” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* vol. 90, pp. 1458–1470, 2006. doi: 10.1016/j.solmat.2005.10.022.

8. A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann, et al.: “Photocatalytic Activities of Different Well-defined Single Crystal TiO<sub>2</sub> Surfaces: Anatase versus Rutile.” *J. Phys. Chem. Lett.* vol. 2, no. 19, pp. 2461–2465, 2011. doi: 10.1021/jz201156b.

9. S. Rahimnejad, S. Rahman Setayesh, and M.R. Gholami: “A credible role of copper oxide on structure of nanocrystalline mesoporous titanium dioxide.” *J. Iran. Chem. Soc.* vol. 5, no. 3, pp. 367–374, 2008. doi: 10.1007/BF03245990.

10. G. Marci, V. Augugliaro, M.J. López-Muñoz, et al.: “Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO<sub>2</sub> Systems. 2. Surface, Bulk Characterization, and 4-Nitrophenol Photodegradation in Liquid–Solid Regime.” *J. Phys. Chem. B.* vol. 105, no. 5, pp. 1033–1040, 2001. doi: 10.1021/jp003173j.