

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ ФИЛЬТР  $TiO_2-SiO_2-Ag$  НА СТЕКЛОТКАННОЙ ОСНОВЕ:  
СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА****А.А. Бузаев, В.А. Ткачук, Е.С. Лютова, Л.П. Борило**

Александр Александрович Бузаев\* (ORCID 0000-00033641294X), Валерия Андреевна Ткачук (ORCID 0000-0002-7784-4370), Екатерина Сергеевна Лютова (ORCID 0000-0001-8493-4537), Людмила Павловна Борило (ORCID 0000-0002-8639-0198)

Кафедра неорганической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36, Российская Федерация, 634050

E-mail: buzaev92@icloud.com\*

*Композитные пленки на основе каталитически активных форм диоксида титана, синтезированные на волокнистой структуре стеклоткани, являются перспективным решением для создания антибактериальных фильтров фотокаталитического окисления клеток микроорганизмов под воздействием излучения света видимой области спектра. Полученный в настоящей работе фильтр представляет собой многослойную композиционную пленку  $TiO_2-SiO_2-Ag$ , связанную с волокнами стеклотканного носителя. Этот материал обладает фотокаталитической активностью, обусловленной присутствием диоксида титана в анатазной фазе, который под воздействием светового излучения способен разлагать сорбированные на поверхности фильтра органические соединения и микроорганизмы. Особое внимание было уделено термическому анализу, в результате чего был определен оптимальный режим ступенчатой термической обработки материалов для получения необходимого фазового состава. Подобранный режим термообработки позволил повысить кристалличность анатазной фазы  $TiO_2$ , что существенно повлияло на его оптические характеристики, такие как показатель преломления и энергию ширины запрещенной зоны. В работе продемонстрировано противомикробное действие материала  $TiO_2-SiO_2-Ag$ /стеклоткань, тестируемого в качестве фильтра в процессе очистки воздуха. После применения данного материала в качестве фильтра удалось в значительной степени снизить количество колоний кишечной палочки, обнаруженных в смывах фильтра, достигая уровня  $125 КОЕ м^{-3}$ . Это свидетельствует о высокой окислительной способности фильтра по отношению к микроорганизмам и подтверждает его потенциал использования в области фотокаталитической очистки воздуха, авторы отмечают возможность применения разработанного материала в области водочистки и обработки поверхностей, что обуславливает перспективность дальнейших исследований.*

**Ключевые слова:** композиционный материал, диоксид титана, золь-гель технология, антибактериальные свойства

**STUDY OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF A  $TiO_2-SiO_2-Ag$  COMPOSITE FILTER  
ON A GLASS FABRIC BASE****A.A. Buzaev, V.A. Tkachuk, E.S. Lyutova, L.P. Borilo**

Aleksandr A. Buzaev\* (ORCID 0000-00033641294X), Valeria A. Tkachuk (ORCID 0000-0002-7784-4370), Ekaterina S. Lyutova (ORCID 0000-0001-8493-4537), Lyudmila P. Borilo (ORCID 0000-0002-8639-0198)

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Lenin ave., 36, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: buzaev92@icloud.com\*

*Composite films based on catalytically active forms of titanium dioxide synthesized on the fibrous structure of glass fabric are a promising solution for the creation of antibacterial filters for photocatalytic oxidation of microorganism cells under the influence of light radiation of the visible region of the spectrum. The filter obtained in the present work is a multilayer TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag composite film bonded to fibres of glass fibre carrier. This material has photocatalytic activity due to the presence of titanium dioxide in the anatase phase, which under the influence of light radiation is able to decompose organic compounds and microorganisms sorbed on the filter surface. Special attention was paid to thermal analysis, as a result of which the optimal mode of step-by-step heat treatment of materials was determined to obtain the required phase composition. The selected heat treatment regime allowed to increase the crystallinity of the anatase phase of TiO<sub>2</sub>, which significantly affected its optical characteristics such as refractive index and forbidden band width energy. The antimicrobial effect of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag/glass material tested as a filter in the air purification process was demonstrated in this work. After applying this material as a filter, it was possible significantly reduce the number of E. coli colonies detected in the filter washes, reaching a level of 125 CFU m<sup>-3</sup>. This indicates the high oxidative capacity of the filter in relation to microorganisms and confirms its potential for use in the field of photocatalytic air purification. The authors note the possibility of application of the developed material in the field of water purification and surface treatment, which determines the prospects for further research.*

**Key words:** composite material, titanium dioxide, sol-gel technology, antibacterial properties

**Для цитирования:**

Бузаев А.А., Ткачук В.А., Лютова Е.С., Борило Л.П. Композиционный фильтр TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag на стеклотканной основе: синтез, физико-химические и антибактериальные свойства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 63–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7001.

**For citation:**

Buzaev A.A., Tkachuk V.A., Lyutova E.S., Borilo L.P. Study of antibacterial properties of A TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag composite filter on a glass fabric base. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 63–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7001.

## ВВЕДЕНИЕ

Современный метод очистки воздуха, основанный на фотокаталитическом окислении, представляет собой эффективный подход к решению проблемы устранения вредных компонентов из воздушной среды. Одним из ключевых плюсов данного метода очистки воздуха является отсутствие необходимости периодической замены фильтра, так как токсичные примеси подвергаются разложению до безопасных молекул углекислого газа и воды, не накапливаясь на поверхности материала. Это представляет собой значимое преимущество и упрощает обслуживание воздухоочистных устройств [1]. Современные системы воздушной очистки, использующие композитные фотокаталитические фильтры, устанавливаются в помещениях различного типа, где необходимо осуществлять удаление органических загрязнителей, микроорганизмов, таких как бактерии и вирусы, а также плесневых грибов [2].

Традиционные фильтрующе-сорбирующие материалы для воздушных очистителей обычно включают в себя носитель, на поверхности которого нанесен каталитически активный компонент

[3]. При создании материалов, предназначенных для обеззараживания и очистки воздуха от токсичных химических веществ и патогенных микроорганизмов, в качестве таких компонентов все чаще используются наноразмерные оксиды металлов [4, 5].

Наибольший интерес в коммерческом плане для разработки технологий получения композитных фотокаталитических фильтров представляет анатазная кристаллическая модификация TiO<sub>2</sub> [6, 7]. Под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения на его поверхности происходит окисление многих органических соединений до углекислого газа и воды [3]. Этот фотокаталитический эффект возникает при переходе нанокристаллической структуры диоксида титана в электронно-возбужденное состояние и образовании активных кислородсодержащих радикалов, которые способствуют окислительным процессам молекул химических соединений и клеточных мембран микроорганизмов, инициируя их деструкцию вплоть до полной минерализации [8]. Чрезвычайно важно отметить, что данный процесс окисления обеспечивается при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении, с использованием безопасных источников УФ-излучения [9, 10].

В данной исследовательской работе предлагается использовать стеклоткань в качестве основы для создания фильтрующего материала, который способен эффективно улавливать как газообразные, так и твердотельные загрязнители в воздухе. В роли фотокаталитически активного компонента фильтрующе-сорбирующего материала выбрано композиционное покрытие  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ , полученное золь-гель методом. Компонентный и фазовый составы композиционного покрытия обеспечивают протекание реакций фотокаталитического окисления в видимом диапазоне спектра.

Цель данной научной работы заключается в получении композитного фильтра  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  на стеклотканной основе, исследовании и оценке эффективности его антибактериальных свойств.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полученный композитный материал  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань представляет собой фотокаталитическую пленку на поверхности нитей стеклоткани. Пленка  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ , на поверхности стеклоткани, была получена золь-гель методом из пленкообразующего раствора состава  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - 0,1 М,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - 0,5 М,  $\text{AgNO}_3$  - 0,06 М,  $\text{HNO}_3$  - 0,06 М,  $\text{H}_2\text{O}$  - 0,2 М. На первом этапе для приготовления пленкообразующего раствора смешивали три компонента: бутанол (99,9%, Экос-1, Россия), дистиллированную воду и азотную кислоту (УралПромДоставка, Россия). Затем к смеси  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-H}_2\text{O-HNO}_3$  добавляли тетрабутоксититан (осч, Acros, США), тетраэтоксисилан (осч, Экос-1, Россия) и нитрат серебра (99,9%, ЛенРеактив, Россия). На втором этапе осуществлялось нанесение пленкообразующих растворов на поверхность стекловолокна (ОАО Стеклопластик, Россия) методом пропитки. Далее проводилась сушка при 60 °С и ступенчатая термообработка: 300 °С – 30 мин, 400 °С – 30 мин, 500 °С – 30 мин, 600 °С – 30 мин. Режим термообработки определяется такими факторами как: полное удаление растворителя, кристаллизация диоксида титана в анатазной фазе в процессе получения пленки из раствора, а также устойчивостью выбранного носителя к высокой температуре.

Методом термического анализа изучали процессы формирования материалов в ходе температурной обработки. Исследование проводили на синхротронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Германия), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolus в области температур 30-900 °С в атмосфере воздуха. Скорость нагрева образцов составляла 5 °С/мин. Нагревание проводили в корундовых ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) тиглях.

Инфракрасные спектры поглощения пленок регистрировали на приборе Perkin Elmer «Spektrum One» FTIR – Spectrometer в области 4000-450  $\text{cm}^{-1}$ .

Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре RigakuMiniFlex 600 (Япония) с источником  $\text{CuK}\alpha$  в диапазоне углов отражения ( $2\theta$ ) от 10° до 80°. Расшифровку полученных рентгенограмм образцов проводили с использованием международного банка данных PDF-2.

Оптические свойства пленок исследовали на эллипсометре ЛЭФ – 3М с лазерным излучением ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ). Метод эллипсометрии применяли для определения толщины и показателя преломления пленок [11, 12]. Главными достоинствами метода являются высокая чувствительность (до  $10^{-3}$  нм для эффективной толщины пленки). Ширину запрещенной зоны пленки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  определяли по краю собственной полосы поглощения на сканирующем спектрофотометре «ЭКРОС» ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 190-1000 нм.

Морфологию  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, камера для образца 30-50 Па).

Для определения удельной площади поверхности, объема пор и распределения пор по размерам использовали автоматический газоадсорбционный анализатор TriStarII (Micromeritics, США), в качестве газа-адсорбата использовали  $\text{N}_2$ . Перед проведением адсорбционно-десорбционных измерений образцы дегазировали в вакууме ( $10^{-2}$  Торр) в течение 1 ч при 200 °С. Удельную поверхность определяли многоточечным методом БЭТ. Распределение пор по размерам анализировали с использованием метода ВДН.

Исследование антибактериальных свойств по отношению к микрофлоре воздушной среды проводили фильтрационным методом в закрытом лабораторном помещении с применением двухканального аспиратора ПУ-2Э с параллельным отбором проб в течение 30 мин при облучении светом с длиной волны 440 нм. В качестве фильтров использовали стекловолокно (ОАО Стеклопластик, Россия) и полученный материал  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань. Осажденные на фильтрах бактерии промывались физиологическим раствором с последующим анализом бакпосева из этих растворов на твердой питательной среде следующего состава: глюкоза – 5 г/л, пептон – 10 г/л, дрожжевой экстракт – 5 г/л, агар –

15 г/л. После высева микроорганизмов на питательные среды закрытые чашки Петри инкубировались в течение 3 сут. при комнатной температуре. Оценка антибактериальных свойств осуществлялась по детекции видимых зон роста инкубационных штаммов с помощью оптического микроскопа Olympus CX43 и подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 м<sup>3</sup> воздуха по формуле В.Л. Омелянского [13]:

$$N = (5a \cdot 10^4) / b \cdot t$$

где N – число КОЕ м<sup>-3</sup>; a – число КОЕ, выросших на чашке Петри; b – площадь поверхности чашки Петри, (см<sup>2</sup>); t – время экспозиции, мин.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислотность среды и концентрация воды играют важную роль при получении стабильных растворов на основе тетрабутоксититана для синтеза пленок. На вязкость таких растворов влияют природа растворителя, концентрация соли металла и тетраэтоксисилана, второго пленкообразующего вещества. Важно добавлять пленкообразующие компоненты в спиртовой раствор последними, так как это влияет на качество раствора. Бутанол предпочтительнее этанола, так как менее гигроскопичен и более доступен. Это упрощает контроль за содержанием воды, которая влияет на срок хранения раствора [14].

В данном исследовании анализировалось воздействие увеличения концентрации воды в пленкообразующем растворе, содержащем Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> в бутаноле. С увеличением концентрации воды снижается время стабильности раствора. При 2 М вязкость раствора растет до 4,34 мм<sup>2</sup>/с в первые 60 мин, затем происходит выпадение осадка. Растворы с концентрациями от 0,6 М до 1,8 М стабильны до 2 ч, но теряют способность к пленкообразованию. При 0,2 М вязкость растет медленно, стабилизируется на 3,9 мм<sup>2</sup>/с после 90 мин, и время стабильности достигает 7 сут., но затем также происходит выпадение осадка и потеря пленкообразующих свойств, с изменением вязкости немонотонно, что может указывать на отсутствие химического равновесия.

Вода инициирует процесс гидролиза Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>. Гидроксопроизводные тетрабутоксититана, образующиеся в результате, могут участвовать в реакции конденсации. В этой реакции ионы C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup> служат катализаторами, особенно в среде бутанола [15]. В итоге происходит увеличение молекулярной массы формирующихся полимеров, что сопровождается высокой динамикой роста вязкости раствора.

Процессы диссоциации бутанола сопровождаются повышением концентрации ионов C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup> в растворе. Этот эффект проявляется в постепенном снижении значений pH от 7,71 до 6,9 в случае недавно приготовленных растворов.

Добавление азотной кислоты (0,06 М) увеличивает вязкость раствора до 3,8 мм<sup>2</sup>/с и стабилизирует его в течение 6 ч. Через 40 сут. происходит гелеобразование, и вязкость возрастает до 5,5 мм<sup>2</sup>/с. Более низкие концентрации кислоты уменьшают стабильность раствора. Растворы с pH 4,5-4,8 наиболее стабильны, но в кислой среде гидролиз тетрабутоксититана происходит быстрее, снижая время стабилизации.

Добавление тетраэтоксисилана в систему как источника диоксида кремния влияет на параметры получаемых покрытий. Добавка SiO<sub>2</sub> снижает толщину композитных пленок, улучшает адсорбционные свойства и адгезию к стеклотканному носителю [16]. Вязкость растворов Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O медленно растет в течение 6-7 ч и стабилизируется через 8 ч. Для растворов с концентрацией Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ниже 0,3 М временной интервал стабильности немного увеличивается. Раствор с концентрацией Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 0,5 М стабилен в течение 62 сут., дальнейшее увеличение концентрации не влияет на продолжительность стабильности растворов.

Введение нитрата серебра в раствор Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O нацелено на модификацию пленки диоксида титана, образующейся из данного раствора [17]. Частицы серебра, контактируя с анатазной фазой TiO<sub>2</sub>, снижают энергию межзонных переходов и повышают фоточувствительность конечного материала. Эксперименты показали, что добавление нитрата серебра в концентрации от 0,1 М до 0,6 М не влияет на вязкость и стабильность раствора Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub> – AgNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O. Вязкость этого раствора изменяется аналогично раствору Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O и сохраняет стабильность в течение 62 сут.

Для оценки влияния добавок SiO<sub>2</sub> и Ag на образование кристаллических фаз диоксида титана из пленкообразующих растворов Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub> – AgNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O были получены дисперсные и тонкопленочные материалы TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag и TiO<sub>2</sub> в качестве образца сравнения. Серии полученных TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag и TiO<sub>2</sub> были подвергнуты термообработке при температурах 400 °С, 500 °С и 600 °С соответственно для каждой серии.

Результаты термического анализа (табл. 1) свидетельствуют о наличии 4 стадий формирования образца  $\text{TiO}_2$  и 5 стадий для  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ .

Первая стадия при температурах до  $100^\circ\text{C}$  для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ , характеризуется эндотер-

мическим процессом и обусловлена удалением физически и химически связанной воды и растворителя. Это подтверждают низкие значения энергии активации, рассчитанные по методу Мецгера-Горовица, равные  $71,60$  кДж и  $46,56$  кДж для системы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  соответственно.

Таблица 1

Результаты термического анализа образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$   
Table 1. Thermal analysis results of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  samples

| Интервал температур                          | Тепловой эффект | Образец                               | Температура эффекта, $^\circ\text{C}$ | $E_{\text{акт}}$ , кДж/моль | Изменение массы, % |
|--|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 0-100 $^\circ\text{C}$                       | -Q              | $\text{TiO}_2$                        | 84,3                                  | 71,60                       | 17,98              |
|  |                 | $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ | 110,4                                 | 46,56                       | 18,4               |
| 300 $^\circ\text{C}$ до 400 $^\circ\text{C}$ | +Q              | $\text{TiO}_2$                        | 375,6                                 | 113                         | 30,3               |
|  |                 | $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ | 368,2                                 | 215                         | 29,87              |
| 400 $^\circ\text{C}$ до 500 $^\circ\text{C}$ | +Q              | $\text{TiO}_2$                        | 429,7                                 | 165                         | 1,65               |
|  |                 | $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ | 443,2                                 | 303                         | 2,27               |

При температурах от  $300^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  происходит деструкция буюкси-групп и начинается кристаллизация диоксида титана. Для системы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  в этом диапазоне температур происходит разложение нитрата серебра и деструкция этокси-групп [18]. Более высокие значения энергии активации от  $113$  кДж до  $215$  кДж подтверждают химическую природу проходящих процессов.

От  $400^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  продолжается кристаллизация оксида титана в модификации анатаза, для обеих систем, причем для системы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  данный процесс характеризуется меньшим значением энергии активации. На этом же этапе начинается кристаллизация оксида кремния и выделение частиц серебра для системы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ . Энергия активации для этих процессов находится в диапазоне от  $165$  кДж до  $303$  кДж. При дальнейшем нагревании диоксид титана переходит из анатазной фазы в рутил для образца  $\text{TiO}_2$ , однако для образца с содержанием кремния и серебра для этого процесса необходимы более высокие температуры. Данный факт имеет важное практическое значение, так как получение именно анатазной фазы диоксида титана является необходимым при синтезе материалов с повышенной фоточувствительностью.

На рис. 1 приведены ИК спектры образцов  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ , термообработанных при  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$ . Для всех ИК спектров характерно наличие полос поглощения в областях от  $1614\text{ см}^{-1}$  до  $1627\text{ см}^{-1}$  и  $3342\text{ см}^{-1}$  до  $3441\text{ см}^{-1}$ , принадлежащих деформационным колебаниям молекул адсорбированной и, возможно, координационно связанной воды. При повышении температуры они смещаются в высокочастотную область и становятся ме-

нее интенсивными, что свидетельствует об углублении процесса дегидратации композита. Слабое поглощение в области  $2919\text{ см}^{-1}$  обусловлено присутствием в композите продуктов деструкции органических компонентов, используемых при синтезе.

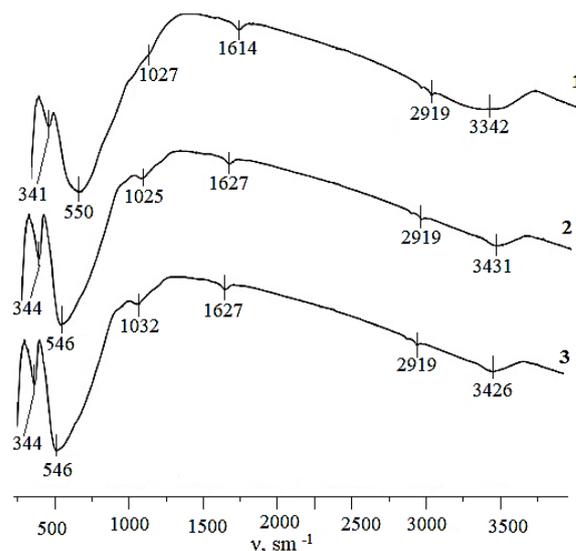


Рис. 1. ИК спектры пленок  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  с различной температурой термообработки: 1 –  $400^\circ\text{C}$ , 2 –  $500^\circ\text{C}$ , 3 –  $600^\circ\text{C}$   
Fig. 1. IR spectra of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  films with different heat treatment temperature: 1 –  $400^\circ\text{C}$ , 2 –  $500^\circ\text{C}$ , 3 –  $600^\circ\text{C}$

В области от  $1027\text{ см}^{-1}$  до  $1032\text{ см}^{-1}$  зарегистрировано небольшое плечо, которое можно отнести к колебаниям связей  $\text{Si-O-Si}$ , интенсивность которого с повышением температуры растет. Это связано с разделением сигналов в области от  $500\text{ см}^{-1}$  до  $1250\text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний связей  $\text{Ti-O-Ti}$  и  $\text{Si-O-Ti}$ , где на ИК спектрах наблюдается широкий пик интенсивный пик. Наиболее сильные

сигналы на спектрах характерны для колебаний связи Ti–O–Ti (в области от 341 см<sup>-1</sup> и 550 см<sup>-1</sup>). Их интенсивность растет с увеличением температуры обработки образцов, что связано с процессом кристаллизации TiO<sub>2</sub>, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 2). Для сравне-

ния приведены дифрактограммы прокаленных в аналогичных условиях TiO<sub>2</sub> без добавок (рис. 2, кр. 1), где наблюдаются хорошо разрешенные пики фаз анатаза и рутила. Анализ и сопоставление полученных дифрактограмм проводили с использованием эталонной базы данных PDF-2.

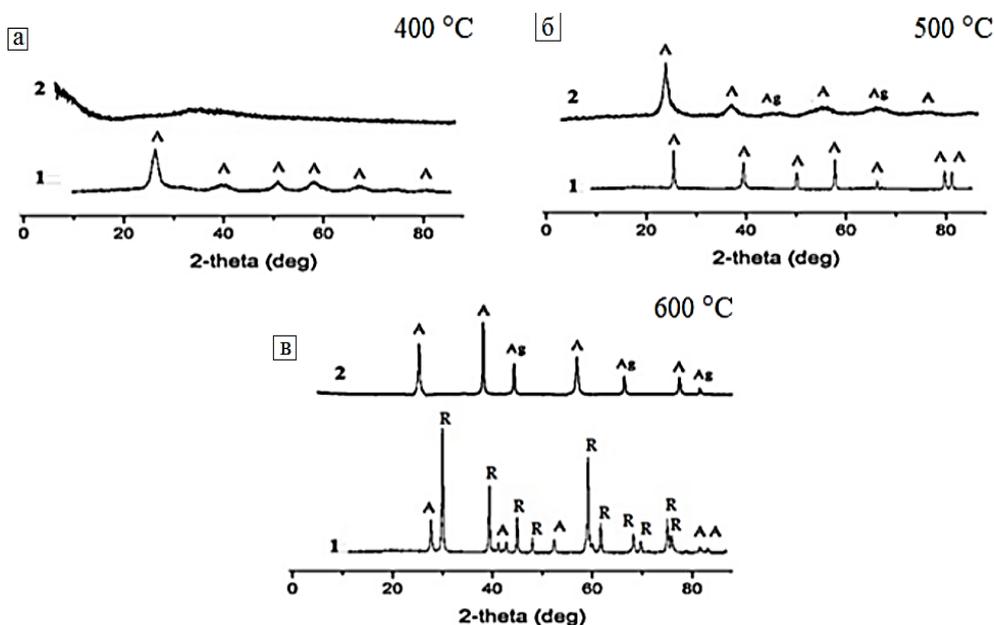


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с различной термообработкой: 1 – TiO<sub>2</sub>; 2 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag; (A – анатаз, R – рутил; Ag – серебро): а - отжиг при 400 °С; б - отжиг при 500 °С; в - отжиг при 600 °С  
 Fig. 2. Diffractograms of samples with different heat treatment: 1 - TiO<sub>2</sub>; 2 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag; (A - anatase, R - rutile; Ag - silver): а - annealing at 400 °С; б - annealing at 500 °С; в - annealing at 600 °С

Модифицирование диоксида титана приводит к существенным изменениям температур фазовых переходов. Для TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag температуры фазовых переходов диоксида титана сдвигаются в область более высоких значений. Характер дифрактограммы TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag, прокаленного при 400 °С, указывает на аморфное состояние частиц, в то время как на дифрактограмме TiO<sub>2</sub> при данной температуре уже наблюдаются пики, указывающие на кристаллизацию анатазной фазы. С увеличением температуры термообработки наблюдается повышение кристалличности исследуемых образцов. Термообработка при 600 °С приводит к образованию фазы рутила для TiO<sub>2</sub> без примесей, следовательно, наличие SiO<sub>2</sub> и Ag в составе образца сдерживают рост кристаллов диоксида титана, возможно, из-за образования твердого раствора между анатазом и диоксидом кремния, вследствие чего происходит повышение температур фазовых переходов [19].

Данные микрорентгенспектрального анализа свидетельствуют, что пленка TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag представлена агрегатами рыхло упакованных ча-

стиц. Образец представляет собой наноструктурированную систему из сросшихся частиц анатаза, в промежутках между которыми имеются прослойки из диоксида кремния. Наличие данных кремниевых прослоек в образце уменьшает контакт между частицами анатаза друг с другом при спекании, что сдерживает рост кристаллитов анатаза и, как следствие, увеличивает температуру фазового перехода.

Оптические характеристики TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag также имеют некоторые особенности в сравнении с TiO<sub>2</sub> (табл. 2).

Таблица 2

Оптические параметры образцов TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag  
 Table 2. Optical parameters of samples TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag

| Параметры:                          | Образец:                  |   |
|-------------------------------------|---------------------------|---|
|                                     | TiO <sub>2</sub> (600 °С) | TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Ag (600 °С) |
| Толщина пленки, нм                  | 34,31 ± 2,28              | 23,92 ± 1,24                                    |
| Показатель преломления              | 2,195 ± 0,007             | 2,154 ± 0,002                                   |
| Энергия ширины запрещенной зоны, эВ | 3,2 ± 0,05                | 2,8 ± 0,05                                      |

Введение добавок  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$  в систему приводит к снижению значений измеряемых величин. Вероятно, это связано с влиянием примесных добавок диоксида кремния и частиц серебра, сдерживающих процессы роста кристаллов [20–22]. Результаты измерения ширины запрещенной зоны указывают на появление примесной проводимости.

Так как радиус  $\text{Ag}^1$ , равный 0,126 нм, значительно больше радиуса  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , имеющего значение 0,067 нм, атомы серебра не могут встраиваться в кристаллическую решетку анатаза, и, после термической обработки, выделяются из аморфной фазы, локализуясь на образующихся кристаллитах анатаза или пустотах между ними.

В результате контакта частиц серебра и анатаза происходит выравнивание уровней Ферми, часть электронов из серебра переходит в анатаз (работа выхода электрона серебра составляет 4,7 эВ), и возникновение потенциального барьера 0,4 эВ. В этом случае также следует допустить возможность перехода электронов через межгранничную поверхность и на ионы серебра. Вследствие этого происходит снижение энергии ширины запрещенной зоны анатаза до 2,8 эВ, становится возможным разделение заряда, повышается фоточувствительность к видимой области света (рис. 3).

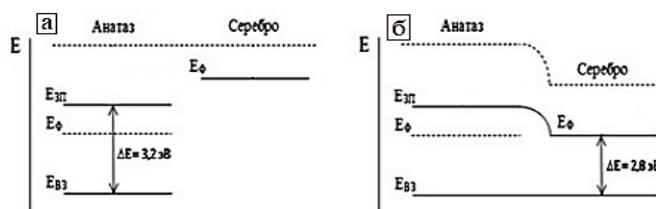


Рис. 3. Схема изменения зонной структуры анатазной формы диоксида титана при модификации серебром: а – до контакта между частицами анатаза и серебра; б – после контакта между частицами анатаза и серебра

Fig. 3. Scheme of changes in the zone structure of the anatase form of titanium dioxide when modified with silver a – before contact between anatase and silver particles; б – after contact between anatase and silver particles

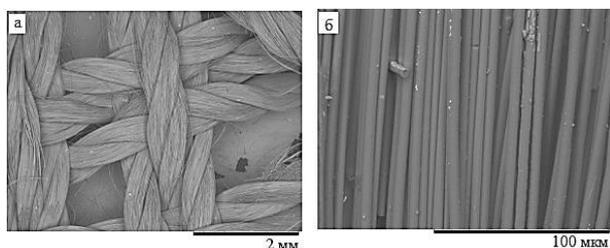


Рис. 4. СЭМ изображения образца  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань при разных увеличениях

Fig. 4. SEM images of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /glass fabric base sample at the different magnifications

После нанесения пленки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  на поверхность нитей стекловолокна были получены микрофотографии образцов  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань. На изображении видно, что поверхность нитей стеклотканного носителя преобладающе равномерная с небольшим количеством дефектов (рис. 4).

Результаты элементного анализа показали (рис. 5), что поверхность композитного волокнистого материала  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань представлена оксидными соединениями титана, кремния и содержит серебро.

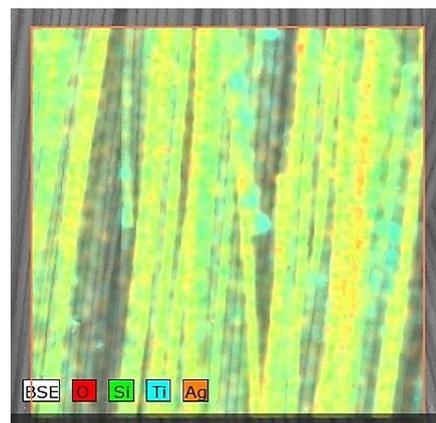


Рис. 5. Результаты элементного анализа для образца  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань

Fig. 5. Elemental analysis results for the sample  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /glass fabric base

Аморфная фаза диоксида кремния в составе пленки повышает ее адгезию [23] к стекловолокну-стому носителю и увеличивает удельную площадь поверхности до  $12,9 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $S_{\text{уд}}$  стекловолокна  $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Высокая интенсивность сигналов, относящихся к кремнию, объясняется составом волокон стеклотканного носителя, основным компонентом которого является кремний.

Результаты подсчета КОЕ микроорганизмов, высеванных из растворов, полученных после промывания используемых в роли фильтров стеклотканых материалов, показали, что применение  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань позволяет значительно снизить значение КОЕ микроорганизмов. Количество микроорганизмов в исследуемых пробах составило  $430 \text{ КОЕ м}^{-3}$  для промывного раствора стекловолокна, что в 3 раза превышает содержание микроорганизмов в растворе после промывания образца  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань –  $125 \text{ КОЕ м}^{-3}$ . Полученный результат объясняется фотокаталитической деструкцией клеток микроорганизмов на поверхности  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклоткань под воздействием светового излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микробиологическое загрязнение воздуха является важной проблемой, требующей усовершенствования имеющихся и разработке принципиально новых методов очистки и материалов. В результате экспериментальной работы был получен образец  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклонить путем формирования пленки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  золь-гель методом на нитях стекловолокна. Установлены состав, концентрационные соотношения компонентов пленкообразующего раствора и режим термообработки, позволяющие формировать пленки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$  с воспроизводимыми свойствами на поверхности нитей стекловолокна. Выявлено влияние добавок диоксида кремния и серебра на фазообразование и фоточувствительность диоксида титана в полученных пленках.

Исследование антибактериальных свойств образца  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклонить показало, что применение  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ /стеклонить в качестве фильтрующе-сорбирующего материала в фотокаталитической очистке воздуха позволяет снизить количество колониеобразующих единиц микроорганизмов в 3 раза, в сравнении с обычным стеклотканым фильтром.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The research was carried out with the support of the Development Program of Tomsk State University (Priority-2030).*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Vijayan V.K., Paramesh H., Salvi S.S., Dalal A.A.** Enhancing indoor air quality -The air filter advantage. *Lung India*. 2015. V. 32. P. 473-479. DOI: 10.4103/0970-2113.164174.
- Muscetta M., Russo D.** Photocatalytic applications in wastewater and air treatment: a patent review. *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 834. DOI: 10.3390/catal11070834.
- Naseem T., Durrani T.** The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review. *Environ. Chem. Ecotoxicol.* 2021. V. 3. C. 59-75. DOI: 10.1016/j.enceco.2020.12.001.
- Dmitry S., Kozlov D.** Photocatalytic oxidation of diethyl sulfide vapor over  $\text{TiO}_2$ -Based composite photocatalysts. *Molecules*. 2014. V. 19. P. 21424-21441. DOI: 10.3390/molecules191221424.
- Solovyeva M.I., Selishchev D., Cherepanova S., Stepanov G., Zhuravlev E., Richter V., Kozlov D.** Self-cleaning photoactive cotton fabric modified with nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  for efficient degradation of volatile organic compounds and DNA contaminants. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 388. 124167. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124167.
- Bakar F.A., Foad N.S.I.M.** Synthesis of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with tunable optical properties and exposed facet for textile wastewater treatment. *Results Optics*. 2023. V. 13. 100545. DOI: 10.1016/j.rio.2023.100545.
- Опра Д.П., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В.** Синтез, электронная структура и магнитные свойства нанокристаллического кислород-дефицитного  $\text{TiO}_2\text{-}\delta(\text{B})$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 73-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666. **Opra D.P., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V.** Synthesis, electronic structure, and magnetic properties of nanocrystalline oxygen-deficient  $\text{TiO}_2\text{-}\delta(\text{B})$ . *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 73-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.
- Arun J., Nachiappan S., Rangarajan G.** Synthesis and application of titanium dioxide photocatalysis for energy, decontamination and viral disinfection: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2023. V. 21. P. 339-362. DOI: 10.1007/s10311-022-01503-z.
- Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V.** UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over  $\text{TiO}_2$  supported with noble metal nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2017. V. 314. P. 600-611. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.018.
- Korovin E., Selishchev D., Besov A., Kozlov D.** UV-LED  $\text{TiO}_2$  photocatalytic oxidation of acetone vapor: Effect of high frequency controlled periodic illumination. *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 163. P. 143-149. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.034.
- Brichkov A.S., Shamsutdinova A.N., Chalipova O.S., Rogacheva A.O., Larina T.V., Glazneva T.S., Cherepanova S.V., Paukshtis E.A., Buzaev A.A., Kozik V.V.** Preparation of a fiberglass-supported Ni-Si-Ti oxide catalyst for oxidation of hydrocarbons: effect of  $\text{SiO}_2$ . *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019. V. 94. P. 1-7. DOI: 10.1002/jctb.6167.
- Pristinski D., Kozlovskaya V., Sukhishvili S.A.** Determination of film thickness and refractive index in one measurement of phase-modulated ellipsometry. *J. Opt. Soc. Am. A*. 2006. V. 23. P. 2639-2644. DOI: 10.1364/josaa.23.002639.
- Tikhonov V.V., Nikolaeva O.V., Pilgun P.A.** Estimation of microorganism abundance in the air of public transportation in Moscow in winter. *Urban Res. Pract.* 2020. V. 3. P. 36-47. DOI: 10.17323/usp33201836-47.
- Kubiak A., Bielan Z., Bartkowiak A., Gabala E.** Synthesis of dioxide via surfactant – assisted microwave method for photocatalytic and dye-sensitized solar cells applications. *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 586. DOI: 10.3390/catal10050586.
- Buzaev A.A., Zharkova V.V., Kozik V.V.** Synthesis of stable sols based on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Ag}^+$  ions for thin film coatings with photocatalytic properties. *Bull. Univ. Technol.* 2021. V. 24. P. 5559. DOI: 10.1088/1742-6596/1989/1/012019.
- Momeni M., Saghafian H., Golestani-Fard F., Barati N., Khanahmadi A.** Effect of  $\text{SiO}_2$  addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible

- light activated TiO<sub>2</sub> thin films applied on stainless steel by a sol gel method. *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 392. P. 80-87. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.165.
17. **Фам Т.Л., Нгуен Т.Н., Буй В.К., Нгуен А.С., Дао Т.Х., Нгуен Т.Т., Ле Т.М.Х., Нгуен М.Н., Ву Ф.Л., Тран Д.Л.** Синтез и исследование наночастиц Ag-TiO<sub>2</sub> для применения в самоочищающихся тканях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 128-135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6962. **Pham T.L., Nguyen T.N., Bui V.S., Nguyen A.S., Dao T.H., Nguyen T.T., Le T.M.H., Nguyen M.N., Vu Ph.L., Tran D.L.** Synthesis and study of Ag-TiO<sub>2</sub> nanoparticles for application in self-cleaning fabrics. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 1. P. 128-135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6962.
  18. **Randall M., Manov G., Brown O.** The Decomposition of Silver Nitrite. *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 60. P. 694–697. DOI: 10.1021/ja01270a055.
  19. **Tobaldi D. Tucci A., Skapin A. Esposito L.** Effects of SiO<sub>2</sub> Addition on TiO<sub>2</sub> Crystal Structure and Photocatalytic Activity. *J. Eur. Cer. Soc.* 2010. V. 30. P. 2481-2490. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.014.
  20. **Lui W.-L., Lin F.-C., Yang Y.-C., Haung C.-H., Huang J.-S.** The influence of shell thickness of Au-TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles on the plasmonic enhancement effect in dye-sensitized solar cell. *Nanoscale.* 2013. V. 5. DOI: 10.1039/c3nr02800c.
  21. **Chemin J.-B., Bulou S., Baba K., Fortaine C., Sindzingre T., Boscher N.D., Choquet P.** Transparent anti-fogging and self-cleaning TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates using atmospheric plasma. *Sci. Rep.* 2018. 8. 9603. DOI: 10.1038/s41598-018-27526-7.
  22. **Kirler G.T. Bishell A., Cappellazzi J., Palmer F., Bechle N., Lebow P., Lebow S.** Role of Leaf litter in above-ground wood decay. *Microorganisms.* 2022. V. 8. 696. DOI: 10.3390/microorganisms8050696
  23. **Aluko O., Noll K.E.** Deposition and suspension of large, airborne practices. *Aerosol Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 503-513. DOI: 10.1080/02786820600664152.

*Поступила в редакцию 23.10.2023*

*Принята к опубликованию 26.12.2023*

*Received 23.10.2023*

*Accepted 26.12.2023*