УДК 628.16:697.941:544.526

Лилявина Алина Александровна, инженер-исследователь, аспирант
Ложкомоев Александр Сергеевич, заведующий лабораторией нанобиоинженерии, д.т.н.
(ИФПМ СО РАН, г. Томск)
Lilyavina Alina Alexandrovna, Research Engineer, PhD student.
Lozhkomoev Alexander Sergeevich, Head of the Laboratory of Nanobioengineering, Doctor of Technical Sciences
(ISPMS SB RAS, Tomsk)

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН С ФОТОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ВОЗДУХА

DEVELOPMENT OF COMPOSITE MEMBRANES WITH PHOTOCHEMICAL ACTIVITY FOR WATER AND AIR PURIFICATION

Аннотация. Разработан термопластичный композиционный материал на основе TiO_2 для аддитивного получения фотоактивных мембран. Удаление части связующего и порообразователя повышает пористость и фотохимическую активность. Эффективность разложения красителя возрастает в 5 раз для материала после дебиндинга.

Abstract. A thermoplastic TiO_2-based composite material was developed for the additive manufacturing of photoactive membranes. Partial removal of the binder and pore-forming agent enhances porosity and photochemical activity. A fivefold increase in dye degradation efficiency was achieved after debinding.

Введение

Загрязнение воды, распространение вирусных заболеваний и внутрибольничных инфекций способствует развитию современных подходов и созданию новых материалов для очистки воды и воздуха. Применение композиционных мембранных материалов на основе фотоактивных наночастиц, может существенно повысить эффективность УФ оборудования для очистки воды и воздуха.

Диоксид титана (TiO_2) является экономически доступным, нетоксичным и безопасным материалом. Его широко используют при разработке высокопроизводительных фотокаталитических ячеек, элементов солнечных батарей, солнцезащитных средств, сенсорных и фотохромных устройств,

покрытий биомедицинских имплантов, а также для решения многих других высокотехнологичных задач [1-3].

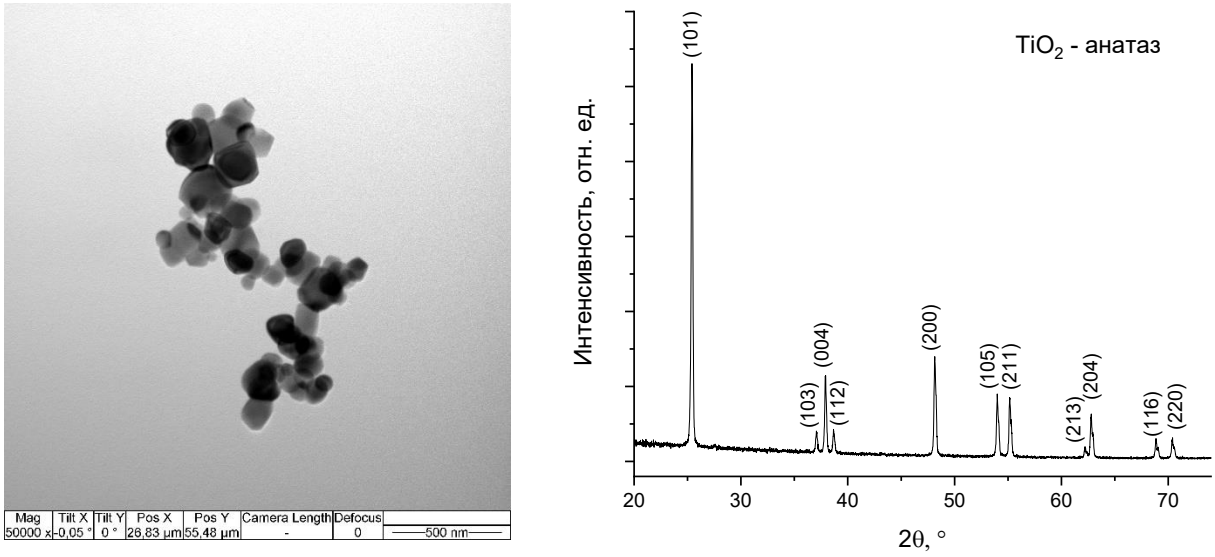
Известно, что фотохимическая активность TiO_2 в большой степени зависит от размера частиц или удельной площади поверхности [2,4,5]. В связи с этим, для эффективного использования TiO_2 в качестве фотокатализатора, его часто применяют в виде наночастиц [2,3,5]. Это, в свою очередь, приводит к некоторым ограничениям в использовании материала, так как приходится оделять очищенные среды от наночастиц TiO_2 [6,7]. Решением данной проблемы может стать использование пористых полимерных композитов, наполненных наночастицами TiO_2 с открытой поверхностью. Технологически это может быть реализовано путём использования в качестве полимерного связующего композиции, содержащей несколько полимеров, одни из которых могут растворяться в органических растворителях, например ацетоне или изопропиловом спирте (main-полимер), другие не растворяются и обеспечивают удержание частиц в сформированном каркасе (bone-полимер). Подобная технология используется для аддитивного формования металлических и керамических деталей экструзией термопластичных композиций [8,9].

Следует отметить, что при разработке фотокаталитических ячеек важное значение имеет геометрия пористого пространства, которая позволяет при пропускании воды или воздуха обеспечить более высокую вероятность взаимодействия примесей со стенками фотокатализатора [10-13]. Такая геометрия может быть обеспечена при формировании изделий методом послойного наплавления (3D печать).

Результаты и обсуждение

Разработаны термопластичные композиции на основе наночастиц TiO_2 размером 50-250 нм, порообразующих частиц NaCl размером 40-60 мкм и полимерного связующего из смеси полиолов и полиамида (МС2162), позволяющая формировать детали сложной формы методом экструзионной 3D печати.

На рис. 1 представлены ПЭМ изображение и дифрактограмма порошка TiO_2. Частицы TiO_2 сильно агломерированы, имеют неправильную форму и размер около 100 нм (рис. 1 а). По данным рентгеноструктурного анализа основные пики на дифрактограмме соответствуют фазе анатаза (рис. 1 б), размер ОКР составил 128±6 нм, что соответствует данным ПЭМ.



а б

Рисунок 1. ПЭМ изображение (а) и дифрактограмма (б) порошка TiO_2

С использованием наночастиц TiO_2 была получена термопластичная композиция, которая содержит 50 об. % полимера, 25 об. % частиц NaCl и 25 об. % наночастиц TiO_2 (рис. 2).

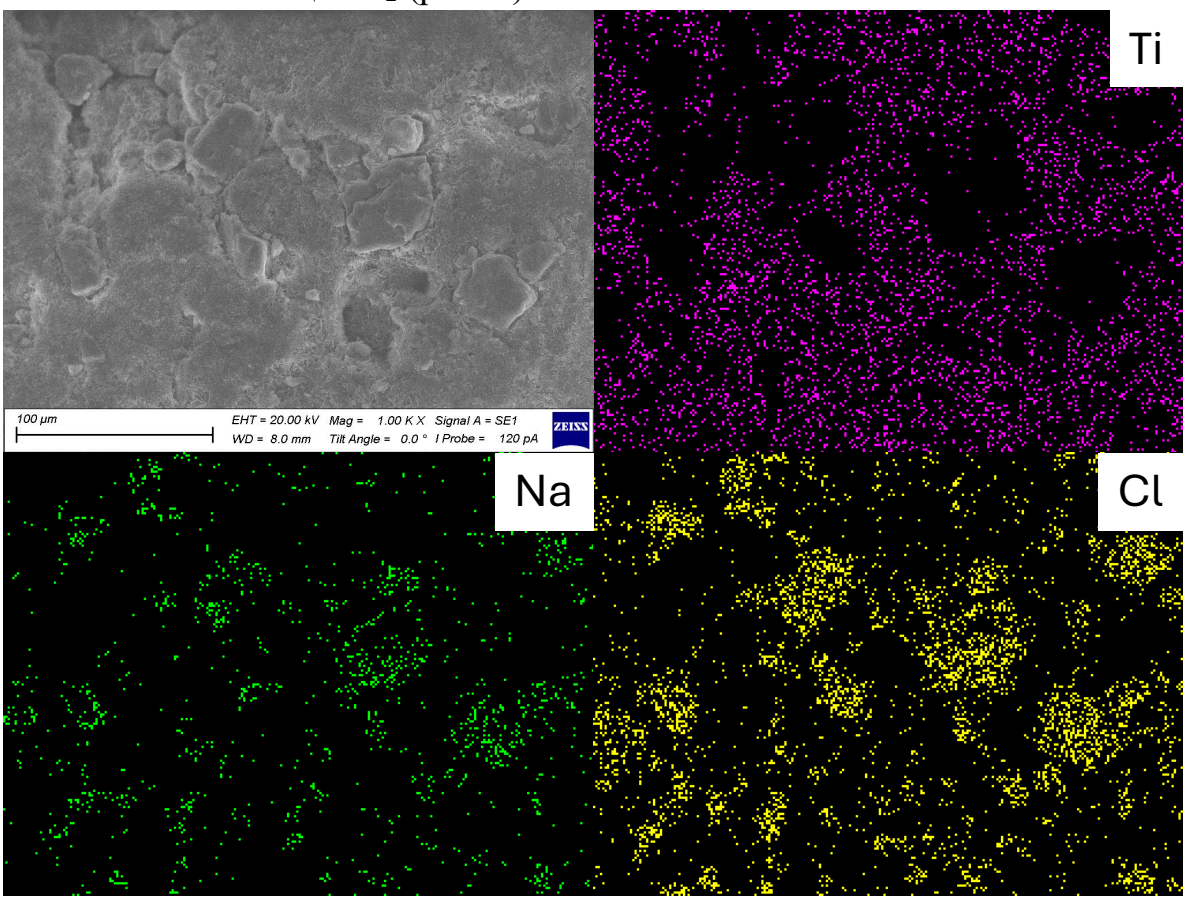


Рис. 2. СЭМ изображение и элементный анализ в режиме картирования поверхности термопластичной композиции после печати

Полученная композиция позволяет формировать детали сложной формы методом экструзионной 3D печати с использованием FDM (Fused Deposition Modeling) принтера с модифицированной печатной головкой, предназначенной для работы с гранулированным материалом. Процесс формирования детали представлены на рис. 3.

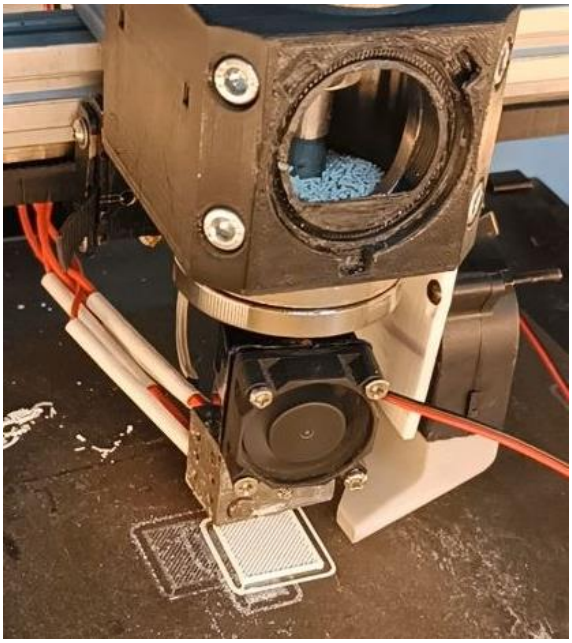


Рисунок 3. Изображение процесса печати детали из фидстока на основе TiO_2 и полимерного связующего марки МС2162

На рис. 4 представлены зависимости изменения массы «зеленых» деталей при удалении части полимерного связующего в ацетоне (красная кривая) и при последующем растворении частиц NaCl в воде (синяя кривая). При выдержке в ацетоне при 20 °С за сутки происходит удаление 16 масс. % полимерного связующего, что соответствует содержанию полиолов в композите. При выдержке напечатанных образцов в воде при 20 °С в течение 1-2 дней происходит растворение частиц NaCl, что сопровождается потерей около 30 масс. %. Общая потеря массы образцов при растворении полимера и частиц NaCl составила около 47 %.

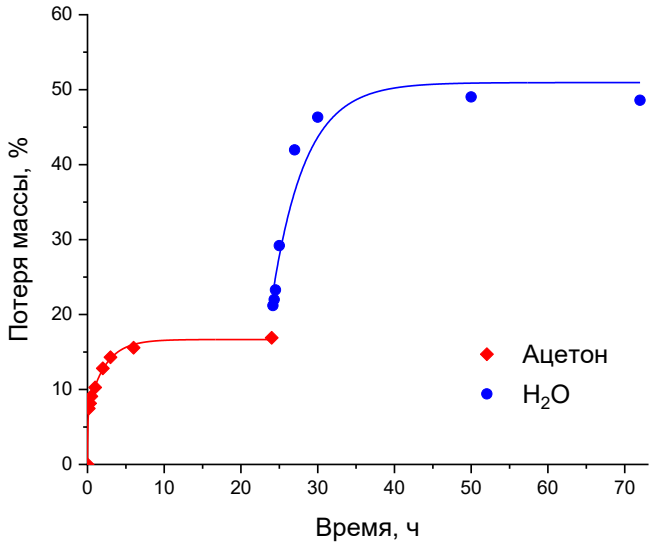
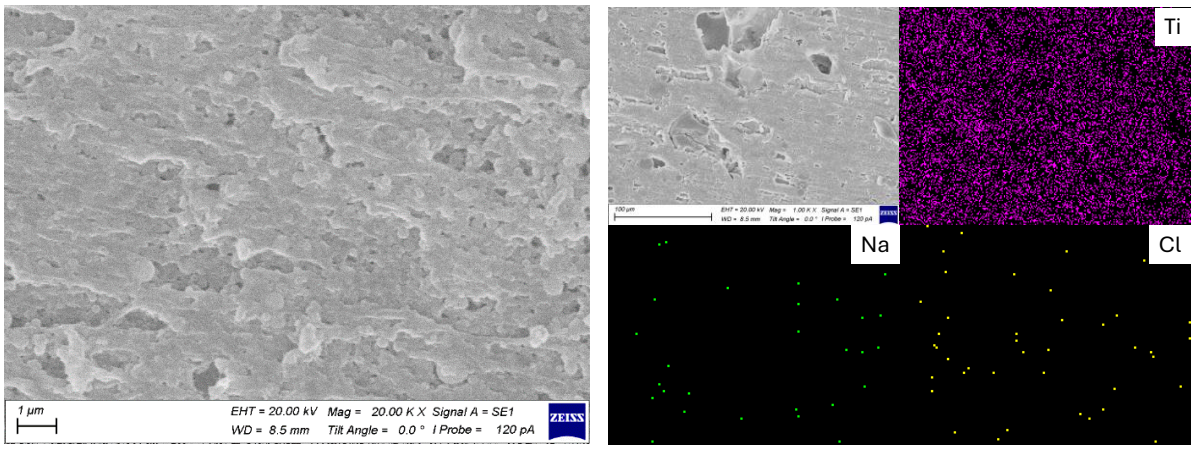


Рис. 4. Кинетические зависимости удаления части полимерного связующего и частиц порообразователя из «зеленых» деталей при выдержке в ацетоне и воде при 20 °С

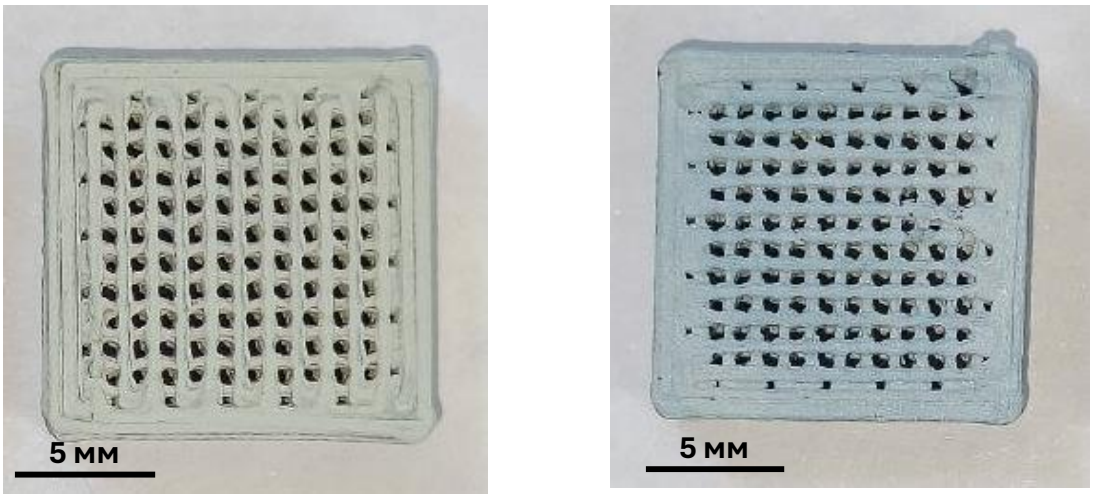
Показано, что растворение части полимерного связующего и частиц порообразователя приводит к формированию внутренней пористой структуры и обнажению частиц TiO_2 (рис. 5).



а б

Рис. 5. СЭМ изображение (а) и элементный анализ в режиме картирования (б) поверхности термопластичной композиции после удаления растворимой части полимерного связующего и частиц порообразователя

Обнажение частиц TiO_2 косвенно подтверждается окрашиванием напечатанных деталей красителем после удаление части полимерного связующего и частиц порообразователя (рис. 6).



а б

Рисунок 6 – Изображения напечатанной детали (а) и детали с удаленной частью полимерного связующего и частиц порообразователя (б) после выдержке в водном растворе метиленового синего

Была проведена оценка разложения красителя Метиленовый синий (МС) в водном растворе в присутствии композиционного материала и УФ облучения (рис. 7). Показано, что в присутствии материала до удаления части полимерного связующего и частиц порообразователя происходит адсорбция красителя на уровне 27 %. После включения УФ краситель разлагается ещё на 32 % за 50 минут (рис. 7 а). При взаимодействии с материалом после дебиндинга, адсорбция красителя увеличилась до 36 %, а при включении УФ произошло разложение красителя ещё на 55 % (рис. 7 б). Раствор красителя при УФ облучении разложился на 18 % (рис. 7, красная линия). Таким образом, под действием УФ облучения эффективность фотохимического разложения органического красителя (метиленовый синий) увеличивается в 3,3 раза в присутствии исходного композиционного материала и в 5,1 раз в присутствии материала после удаления растворимой части полимерного связующего и частиц порообразователя. Установлено, что удаление части полимерного связующего и частиц порообразователя приводит к повышению эффективности разложения красителя более чем в 1,5 раза.

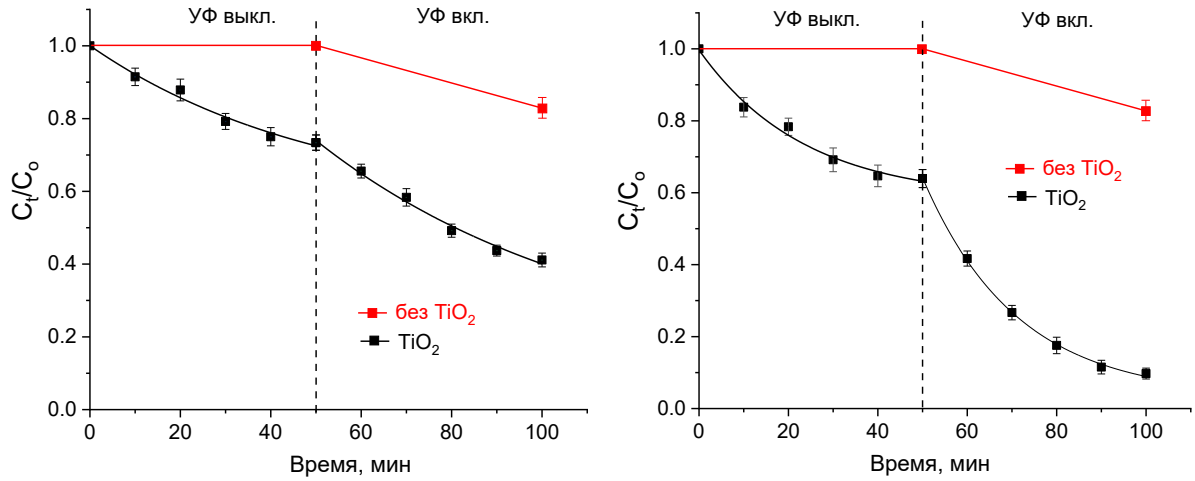


Рисунок 7. Кривые разложения метиленового синего в присутствии композита до (а) и после (б) удаления части полимерного связующего и частиц порообразователя

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что разработанные высоконаполненные термопластичные композиции могут быть использованы для экструзионного формования деталей сложной формы. Удаление растворимой части полимерного связующего и частиц преобразователя приводят к повышению фотохимической активности. Показано, что полученные материалы способны разложить до 90 % красителя в воде за 50 минут при УФ облучении. Полученные материалы могут быть использованы в качестве сменных элементов в рециркуляционных системах очистки воды и воздуха, повышающих их эффективность.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2026-0004.

Список литературы

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. – 1972. – Vol. 238. – P. 37-38.
2. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107, № 7. – P. 2891-2959.
3. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114, № 19. – P. 9919-9986.
4. Zhang H., Banfield J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 // Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104, № 15. – P. 3481-3487.

5. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena // Surface Science Reports. – 2008. – Vol. 63, № 12. – P. 515-582.
6. Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review // Water Research. – 2010. – Vol. 44, № 10. – P. 2997-3027.
7. Khan M.M., Adil S.F., Al-Mayouf A. Metal oxides as photocatalysts // Journal of Saudi Chemical Society. – 2015. – Vol. 19, № 5. – P. 462-464.
8. Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., Holzer C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly filled polymers: a review // Materials. – 2018. – Vol. 11, № 5. – Art. 840.
9. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. 3D printing of ceramics: a review // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39, № 4. – P. 661-687.
10. Wang X., Li J., Chen G., Li Z. Three-dimensional ordered macroporous TiO_2 and its enhanced photocatalytic activity // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – P. 6962-6969.
11. Liu N., Schneider C., Freitag D., Venkatesan U., Meyer K., Spiecker E., Schmuki P. Black TiO_2 nanotubes: cocatalyst-free open-circuit hydrogen generation // Nano Letters. – 2014. – Vol. 14, № 6. – P. 3309-3313.
12. Zhang Y., Zhou J., Chen X., Wang L., Cai W. Coupling of heterogeneous advanced oxidation processes and photocatalysis in efficient degradation of pollutants: the role of porous TiO_2 structures // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – Vol. 244. – P. 394-402.
13. Зинуров В.Э., Харьков В.В., Абдуллина А.А., Мадышев И.Н. Численное исследование влияния геометрии элементов сепаратора для очистки пыли пищевых производств на его эффективность // Вестник МГТУ. – 2024. – Т. 27, № 3. – С. 437-446.