УДК 544.478.01

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-4-59–68

А. О. Шуайбов[1], Д. А. Селимов[1, 2], М. Г. Абдурахманов[1], Р. Р. Гюлахмедов[1], А. Г. Магомедова[1], А. А. Рабаданова[1], М. С. Абдулкеримов[1], Д. С. Собола[3], Ш. М. Рамазанов[2], Г. М. Гаджиев[2], Ф. Ф. Оруджев[1, 2]

Пьезоэлектрический и пьезофотокаталитический композиционный материал на основе ПВДФ и $BaTiO_3$

[1] Дагестанский государственный университет; НИЛ «Smart Materials»; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; farid-stkha@mail.ru;

[2] Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94;

[3] Брненский технический университет; Чехия, 60200, Брно, ул. Антонинска, 548/1

Аннотация. В статье представлены результаты исследования нового композиционного материала, состоящего из нановолокон поливинилиденфторида (ПВДФ), содержащих наночастицы титаната бария ($BaTiO_3$). Целью исследования являлось создание гибкого и перерабатываемого пьезофотокаталитического материала с высокой эффективностью. Для получения композиции был использован метод электропрядения, обеспечивающий преимущественную ориентацию волокон и высокую долю пьезоактивных фаз (β- и γ-).

Результаты сканирующей электронной микроскопии подтвердили равномерное распределение наночастиц $BaTiO_3$ в полимерной матрице, что улучшает механическое сцепление и катализ. Каталитические испытания показали, что сочетание ультразвукового и светового воздействия увеличивает эффективность разложения метиленового синего до 98 % за 60 минут, что значительно превосходит результаты фотокатализа (61 %) и пьезокатализа (77 %) по отдельности. Кроме того, испытания пьезогенератора на основе материала продемонстрировали высокий пьезоэлектрический отклик, достигающий до 20 В при циклическом воздействии частотой 1 Гц.

Таким образом, разработанный материал обладает перспективами для применения в экологически устойчивых технологиях, включая очистку воды и генерацию механической энергии.

Ключевые слова: пьезоэлектрические материалы, поливинилиденфторид, титанат бария, фотокатализ, пьезокатализ, пьезофотокатализ, нановолокна.

Введение

Пьезоэлектрические материалы представляют собой класс умных материалов, которые обладают способностью генерировать электрический заряд в ответ на приложенное механическое напряжение, а также деформироваться под воздействием электрического поля. Эта уникальная взаимосвязь между механическими и электрическими свойствами обусловлена структурными особенностями пьезоэлектрических материалов, где механическое воздействие создает электрическое поле, индуцируя свободные заряды на границах материала. Эти заряды можно использовать для преобразования

механической энергии в электрическую, что делает такие материалы перспективными для различных приложений, включая носимую электронику, системы сбора энергии из окружающей среды и экологически устойчивые технологии [1; 2].

Наиболее широко используемым типом пьезоэлектрических материалов являются пьезокерамики, такие, как титанат бария ($BaTiO_3$) [3]. Эти материалы характеризуются высокой пьезоэлектрической константой, жесткостью, прочностью, быстрым откликом и низкими энергетическими потерями, что позволяет их активно применять в промышленности, медицине, автомобилестроении и других областях. Однако, несмотря на свои преимущества, пьезокерамики обладают серьезным недостатком – их хрупкость и негибкость ограничивают использование в ряде современных технологий, где требуются гибкие и перерабатываемые материалы.

Помимо традиционных энергетических приложений, пьезоэлектрические материалы находят применение в экологических технологиях, таких, как очистка загрязненных вод [4]. Под действием механической вибрации пьезоматериалы могут генерировать активные формы кислорода (гидроксильные радикалы и супероксид-радикалы), которые эффективно разрушают органические загрязнители в водных средах. В этом контексте титанат бария ($BaTiO_3$) проявил себя как перспективный пьезокатализатор благодаря своим выдающимся пьезоэлектрическим свойствам и биосовместимости. Например, нанонити $BaTiO_3$ показали эффективность разложения органических красителей до 92 % за 160 минут под воздействием ультразвуковой вибрации мощностью 80 Вт [5]. Аналогично дендриты $BaTiO_3$ продемонстрировали способность разлагать до 80 % красителя кислотного оранжевого 7 (АО7) за 90 минут, генерируя гидроксильные и супероксидные радикалы [6].

Однако использование порошкообразного $BaTiO_3$, как правило, связано с рядом ограничений, включая сложность переработки, потерю катализатора и загрязнение очищаемой воды наночастицами. Для решения этой проблемы разрабатываются пленочные материалы на основе $BaTiO_3$. Например, нанолисты $BaTiO_3$, изготовленные гидротермальным методом, показали эффективность разложения до 80 % красителя АО7 за 90 минут под воздействием ультразвука [7]. Тем не менее, такие материалы обычно изготавливаются на жестких подложках, что ограничивает их долговечность и пригодность для многократного использования в агрессивных условиях.

В качестве альтернативы внимание исследователей привлекли органические пьезополимеры, такие, как поливинилиденфторид (ПВДФ). Этот материал отличается высокой химической стойкостью, гибкостью и перерабатываемостью, что делает его перспективным для создания пьезокатализаторов [8; 9]. Однако ПВДФ обладает сравнительно низким пьезоэлектрическим коэффициентом по сравнению с пьезокерамиками, что стимулировало развитие методов синтеза, направленных на повышение доли пьезоактивной β- и γ-фазы в материале [10; 11]. Среди таких методов особый интерес представляет электропрядение, позволяющее получать материалы с высокой долей электроактивной фазы и развитой поверхностью контакта [12; 13].

Недавние работы продемонстрировали преимущества сочетания ПВДФ с наночастицами $BaTiO_3$ для создания композитных материалов. Например, пенопластовые структуры на основе ПВДФ и $BaTiO_3$ показали эффективность разложения красителя родамина Б до 94 % за 80 минут [14]. Также были разработаны пористые мембраны на

основе ПВДФ с нанокубами $BaTiO_3$, которые достигли 80 % разложения бисфенола А за 60 минут [15]. Тем не менее, большинство существующих методов сталкивается с ограничениями, связанными с низкой долей электроактивной фазы ПВДФ и сложностью технологического процесса.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) можно использовать в различных приложениях: в датчиках движения и датчиках давления, для измерения дыхательного потока воздуха и дыхательного усилия [16]. ПВДФ также очень хорошо реагирует на тепло и поток воздуха [17; 18], поэтому используется для мониторинга теплового потока воздуха в носу и т. д. [19].

Исследование направлено на разработку нового композиционного материала на основе нановолокон ПВДФ, содержащих наночастицы $BaTiO_3$, с целью создания гибких и перерабатываемых пьезофотокатализаторов и сборщиков механической энергии с высокой эффективностью. Предлагаемый подход включает использование метода электропрядения для формирования преимущественно ориентированных нановолокон с высокой долей β-фазы, что позволяет добиться значительного увеличения пьезоэлектрического потенциала композита.

Материалы и методы

Реализация способа получения пьезо- и пьезофотокаталитического композиционного материала осуществляется методом электропрядения, заключающимся в приготовлении 20 мас.% раствора ПВДФ (используется порошок ПВДФ (Sigma Aldrich, Сент-Луис, Мичиган, США, Mw = 275000 г·моль$^{-1}$), растворенный в смеси диметилсульфоксида (Sigma Aldrich, Сент-Луис, Мичиган, США) и ацетона (Sigma Aldrich, Сент-Луис, Мичиган, США) при объемном соотношении 7:3). Порошок титаната бария (в гидратированной форме) (Lach-Ner, Нератовице, Чехия) в концентрации 20 мас.% относительно твердого полимера добавляли в раствор. Полученный раствор нагревали в ультразвуковой ванне до 50 ºС до полного растворения полимера и получения однородного гомогенного состояния в течение 1 часа. Полученный раствор затем помещали в шприц с диаметром иглы 1,067 мм (17 G) и подвергали электропрядению при постоянном напряжении 50 кВ с использованием аппарата 4-SPIN (Contipro, Dolní Dobrouch, Чехия) в течении 100 минут при скорости подачи 30 мкл·мин$^{-1}$. Для сбора полученных волокон использовался вращающийся со скоростью 300 об./мин коллектор, покрытый алюминиевой фольгой, при фиксированном расстоянии 20 см между кончиком иглы и коллектором. Полученные нетканые волокнистые маты оставляли сушиться на ночь при комнатной температуре.

Полученный материал характеризуют с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье).

Пьезо- и пьезофотокаталитическую активность определяют путем деградации органического красителя метиленового синего. Для исследования каталитической активности полученной структуры ПВДФ/БТ и краситель МС подвергали ультразвуковой стимуляции (пьезокатализ), воздействию УФ-видимым светом (фотокатализ) и одновременному облучению светом и ультразвуком (пьезофотокатализ). В качестве источника УФ-видимого света использовалась 250-ваттная ртутная лампа высокого давления

(Philips). Расстояние от источника света до реактора составляет 10 см. Пьезофотокаталитическое разложение проводили в ультразвуковой ванне мощностью 240 Вт при частоте 40 кГц. Для исключения влияния температуры на эффективность разложения реактор поддерживали при постоянной температуре 26 °С.

Результаты и обсуждение

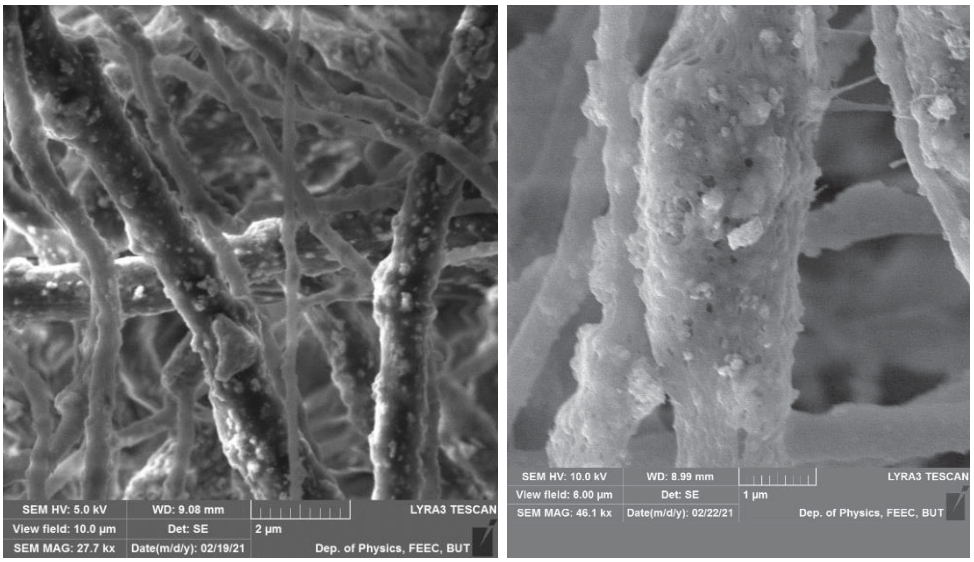


Рис. 1. Снимок сканирующей электронной микроскопии композиционного материала

Результаты СЭМ измерений приведены на рис. 1. Полученные волокна демонстрируют хорошо выраженную вытянутую морфологию со средним диаметром порядка 350 нм. На поверхности волокон наблюдаются характерные неровности, обусловленные наличием встроенных наночастиц $BaTiO_3$, которые частично выступают на поверхность. Это обеспечивает увеличение доступной площади взаимодействия материала с окружающей средой и способствует повышению его функциональных свойств. При увеличении детали структуры волокон становятся более очевидными. Поверхность волокон демонстрирует равномерное распределение наночастиц $BaTiO_3$ по полимерной матрице. Выступающие на поверхность наночастицы формируют микроскопические дефекты, которые могут служить областями концентрации механических напряжений, что усиливает взаимодействие между пьезоактивной керамикой и полимером. Такая структура будет способствовать увеличению пьезоэлектрического потенциала композита. Вместе с тем неровности и неоднородности на поверхности волокон могут улучшать механическое сцепление материала с другими средами, а также усиливать каталитическую активность в пьезокаталитических процессах.

На ИК-Фурье спектре (рис. 2) композиционного ПВДФ/БТ отчетливо видны два пика поглощения с центром при 560 $см^{-1}$ и 450 $см^{-1}$, обусловленные вибрацией связей Ti–O, характерных для $BaTiO_3$ [20]. Также в спектре присутствуют пики, характеризующие α-фазу. По спектрам ИК-Фурье рассчитывали относительное содержание α-, β- и γ-фаз в образцах, согласно формуле, приведенной в работах [21; 22]. Расчеты показали,

что доля α-фазы составила 4,79 %, β-фазы – 74,30 % и γ-фазы – 20,89 % соответственно. Необходимо отметить, что γ-фаза также проявляет пьезоэлектрические свойства, хоть и гораздо ниже, чем β-фаза, за счет более низкого значения дипольного момента. Таким образом, общая доля электроактивной фазы в полученном композите составляет 85,19 %.

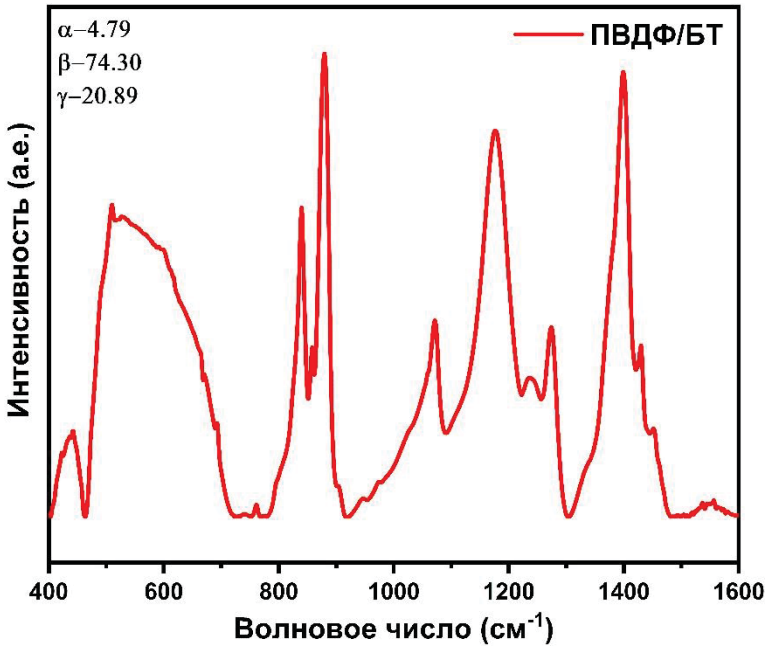


Рис. 2. ИК-спектр поглощения композиционного материала

Данные на рис. 3 показали, что сочетание воздействия ультразвука и ультрафиолета приводит к значительному усилению каталитической активности за счет синергетического эффекта пьезокатализа и фотокатализа, достигая степени разложения 98 % за 60 мин, тогда как по отдельности эффективность разложения метиленового синего в процессе фотокатализа и пьезокатализа составила 61 и 77 % соответственно.

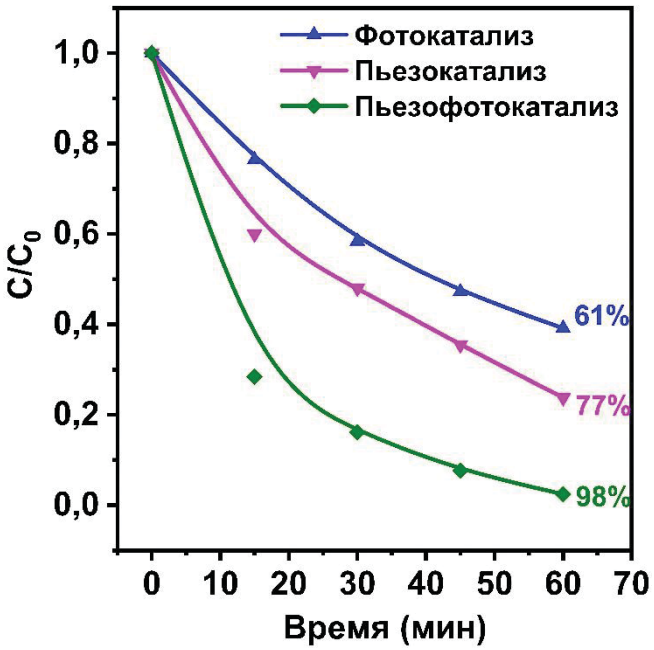


Рис. 3. Каталитическая активность композиционного материала в различных процессах при разложении МС

Пьезоэлектрический отклик материала оценивали с использованием пьезогенератора (ПЭНГ) посредством механического воздействия пальцем при различной силе и измерения величины генерируемого напряжения. Нерегулярное постукивание пальцами человека было использовано для понимания поведения пьезогенератора под действием нестационарной силы, которая отражает неравномерность передвижения человека (ходьба, наклоны и постукивание ногами). Пьезогенератор был изготовлен в виде сэндвич-структуры, где рабочий материал размером 2×2 см помещался между двумя электродами из никелевого скотча и был инкапсулирован ПЭТ пленкой с использованием ламинатора (рис. 4). Величину пьезопотенциала измеряли с использованием цифрового мультиметра Keithley (2400).

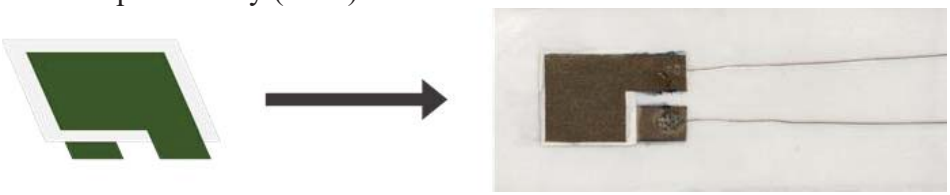


Рис. 4. Изготовление ПЭНГ с электродами из клейкой ленты с медно-никелевым проводящим слоем

Измерения отклика ПЭНГ на давление при различных массах показали (рис. 5*А*, *Б*), что при нагрузке 1 кг генерируется пьезопотенциал порядка 300 мВ от пика до пика, а при нагрузке 5 кг – около 900 мВ. Эти результаты подтверждают, что увеличение массы воздействия приводит к значительному росту генерируемого пьезопотенциала, что делает ПЭНГ эффективным для преобразования механической энергии в электрическую при изменении нагрузки.

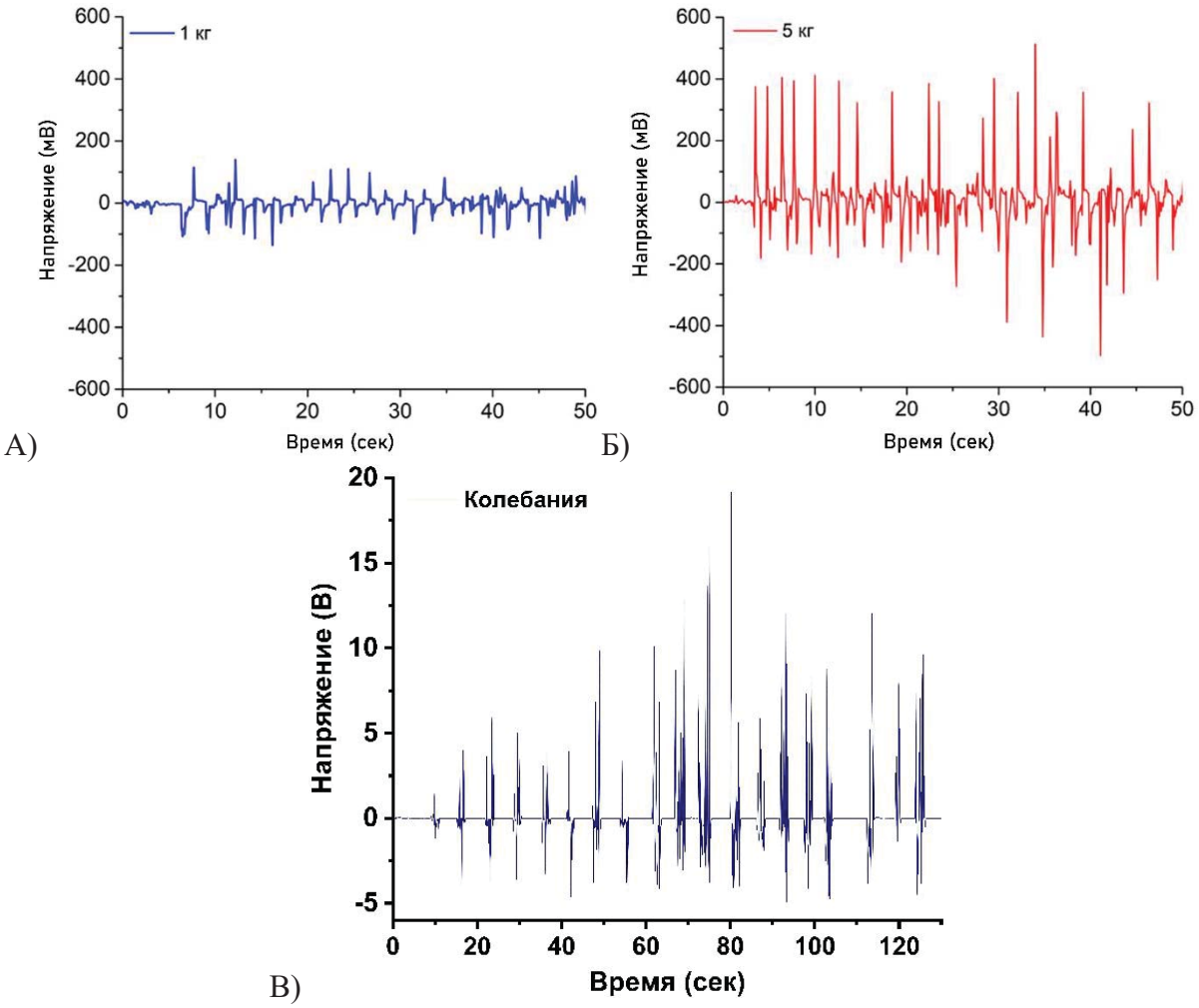


Рис. 5. Генерация пьезопотенциала с использованием композиционного материала при различных нагрузках и воздействия на него: А), Б) – давления на ПЭНГ с различной массой, В) – колебания ПЭНГ с различными частотами (0.5 и 1 Гц)

Зависимость величины пьезопотенциала от частоты колебаний пьезогенератора, установленного на краю стола, показала, что при увеличении частоты генерируемый пьезопотенциал увеличивается на порядок по сравнению с простым сдавливанием (рис. 5*В*). Максимальные значения напряжения холостого хода составляют порядка 5 В при частоте 0.5 Гц и 20 В при 1 Гц (рис. 5*В*), что подтверждает значительное повышение эффективности преобразования энергии при увеличении частоты колебаний.

Выводы

В ходе исследования был разработан гибкий пьезоэлектрический и пьезофотокаталитический композит на основе нановолокон ПВДФ с добавлением наночастиц титаната бария ($BaTiO_3$), полученных методом электропрядения. Этот композит продемонстрировал высокую эффективность как в пьезоэлектрических, так и в каталитических приложениях. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что наночастицы $BaTiO_3$ равномерно распределяются по поверхности волокон ПВДФ. В свою

очередь это улучшает пьезоэлектрические свойства материала и повышает его способность преобразовывать механическую энергию в электрическую. Композит показал высокую эффективность в процессах деградации метиленового синего при воздействии ультразвука и ультрафиолетового излучения. Эффективность деградации достигала 98 % за 60 минут, что подтверждает высокие катализаторные свойства материала. Измерения отклика ПЭНГ показали, что увеличение массы воздействия (от 1 до 5 кг) приводит к росту напряжения холостого хода с 300 до 900 мВ. Также наблюдается значительное увеличение напряжения при повышении частоты колебаний: максимальное напряжение холостого хода достигает 5 В при 0.5 Гц и 20 В при 1 Гц. Полученные результаты открывают перспективы применения разработанного композита в экологичных технологиях, таких, как очистка воды и системы сбора энергии из механического движения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 22-73-10091.

Литература

1. Tu, S. Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: catalysts classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application / S. Tu et al. // Advanced Functional Materials. 2020. Vol. 30, no. 48. – P. 2005158.
2. Karageorgou, M. A. Ferroelectric/Piezoelectric Materials in Energy Harvesting: Physical Properties and Current Status of Applications Ferroelectric / M. A. Karageorgou, K. Tsakmakidis, D. Stamopoulos // Crystals. 2024. Vol. 14, no. 9. – P. 806.
3. Wu, Z. High piezo-photocatalysis of BaTiO3 nanofibers for organic dye decomposition / Z. Wu et al. // Surfaces and Interfaces. 2024. Vol. 48. – P. 104308.
4. Zhou, L. Recent Advances in Piezocatalysts for Dye Degradation / L. Zhou et al. // Advanced Sustainable Systems. 2024. – P. 2300652.
5. Wu, J. Effective enhancement of piezocatalytic activity of BaTiO3 nanowires under ultrasonic vibration / J. Wu, N. Qin, D. Bao // Nano Energy. 2018. Vol. 45. – Pp. 44–51.
6. Hong, K. S. Piezoelectrochemical effect: a new mechanism for azo dye decolorization in aqueous solution through vibrating piezoelectric microfibers / K. S. Hong et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2012. Vol. 116, no. 24. – Pp. 13045–13051.
7. Lin, E. $BaTiO_3$ nanosheets and caps grown on TiO_2 nanorod arrays as thin-film catalysts for piezocatalytic applications / E. Lin et al. // ACS applied materials & interfaces. 2020. Vol. 12, no. 12. – Pp. 14005–14015.
8. Siddique, A. PVDF-Based Piezo-Catalytic Membranes–A Net-Zero Emission Approach towards Textile Wastewater Purification / A. Siddique et al. // Polymers. 2024. Vol. 16, no. 5. – P. 699.
9. Orudzhev, F. Piezo-enhanced photocatalytic activity of the electrospun fibrous magnetic PVDF / $BiFeO_3$ membrane / F. Orudzhev et al. // Polymers. 2023. Vol. 15, no. 1. – P. 246.

10. Magdy, G. PVDF Nanostructures Characterizations and Techniques for Enhanced Piezoelectric Response: A Review / G. Magdy et al. // Materials Chemistry and Physics. 2024. – P. 129760.

11. Orudzhev, F. Porous hybrid PVDF/$BiFeO_3$ smart composite with magnetic, piezophotocatalytic, and light-emission properties / F. Orudzhev et al. // Catalysts. 2023. Vol. 13, no. 5. – P. 874.

12. Gade, H. Effect of electrospinning conditions on β-phase and surface charge potential of PVDF fibers / H. Gade et al. // Polymer. 2021. Vol. 228. – P. 123902.

13. Magomedova, A. G. Combination NIPS/TIPS Synthesis of α-Fe_2O_3 and α/γ-Fe_2O_3 Doped PVDF Composite for Efficient Piezocatalytic Degradation of Rhodamine B / A. G. Magomedova et al. // Molecules. 2023. Vol. 28, no. 19. – P. 6932.

14. Shi, J. Piezocatalytic foam for highly efficient degradation of aqueous organics / J. Shi et al. // Small Science. 2021. Vol. 1, no 2. – P. 2000011.

15. Wan, L. Hydrophilic porous PVDF membrane embedded with $BaTiO_3$ featuring controlled oxygen vacancies for piezocatalytic water cleaning / L. Wan et al. // Nano Energy. 2022. Vol. 94. – P. 106930.

16. Lei, K. F. The structure design of piezoelectric poly (vinylidene fluoride)(PVDF) polymer-based sensor patch for the respiration monitoring under dynamic walking conditions / K. F. Lei et al. // Sensors. 2015. Vol. 15, no 8. – Pp. 18801–18812.

17. Niizeki, K. Unconstrained cardiorespiratory and body movement monitoring system for home care / K. Niizeki et al. // Medical and Biological Engineering and Computing. 2005. Vol. 43. – Pp. 716–724.

18. Folke, M. Critical review of non-invasive respiratory monitoring in medical care / M. Folke et al. // Medical and Biological Engineering and Computing. 2003. Vol. 41. – Pp. 377–383.

19. Saxena, P. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) / P. Saxena, P. Shukla // Advanced Composites and Hybrid Materials. 2021. Vol. 4. – Pp. 8–26.

20. Petzelt, J. Soft mode behavior in cubic and tetragonal BaTiO3 crystals and ceramics: review on the results of dielectric spectroscopy / J. Petzelt // Ferroelectrics. 2008. Vol. 375, no. 1. – Pp. 156–164.

21. Rabadanova, A. Piezo-, photo- and piezophotocatalytic activity of electrospun fibrous PVDF/CTAB membrane / A. Rabadanova, et al. // Chimica Techno Acta. 2022. Vol. 9, no. 4. – C. 20229420.

22. Orudzhev, F. F. Hydrogen Bond-Induced Activation of Photocatalytic and Piezophotocatalytic Properties in Calcium Nitrate Doped Electrospun PVDF Fibers / F. F. Orudzhev et al. // Polymers. 2023. Vol. 15, no. 15. – P. 3252.

Поступила в редакцию 9 ноября 2024 г.
Принята 2 декабря 2024 г.

UDC 544.478.01

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-4-59–68

Piezoelectric and Piezophotocatalytic Composite Material Based on PVDF and $BaTiO_3$

A. O. Shuaibov[1], D. A. Selimov[1, 2], M. G. Abdurakhmanov[1], R. R. Gyulakhmedov[1], A. G. Magomedova[1], A. A. Rabadanova[1], M. S. Abdulkerimov[1], D. S. Sobola[3], Sh. M. Ramazanov[2], G. M. Gadzhiev[2], F. F. Orudzhev[1, 2]

[1] Dagestan State University, Smart Materials Laboratory; Russia, 367000, г. Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; farid-stkha@mail.ru;

[2] Institute of Physics named after Amirkhanov of the Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367030, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94;

[3] Brno University of Technology; Czech Republic, 60200, Brno, Antonínská st., 548/1

Abstract. The paper presents a study of a new composite material consisting of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibers containing barium titanate ($BaTiO_3$) nanoparticles. The aim of the study was to create a flexible and recyclable piezophotocatalytic material with high efficiency. The composition was obtained by electrospinning, which ensures preferential fiber orientation and a high proportion of piezoactive phases (β and γ).

Scanning electron microscopy results confirmed the uniform distribution of $BaTiO_3$ nanoparticles in the polymer matrix, which improves mechanical adhesion and catalysis. Catalytic tests showed that the combination of ultrasound and light exposure increases the efficiency of methylene blue decomposition to 98 % in 60 minutes, which significantly exceeds the results of photocatalysis (61 %) and piezocatalysis (77 %) separately. In addition, tests of a piezoelectric generator based on the material demonstrated a high piezoelectric response, reaching up to 20 V under cyclic action at a frequency of 1 Hz. Thus, the developed material has potential for application in environmentally sustainable technologies, including water purification and mechanical energy generation.

Keywords: piezoelectric materials, polyvinylidene fluoride, barium titanate, photocatalysis, piezocatalysis, piezo-photocatalysis, nanofibers.

Received 9 November, 2024
Accepted 2 December, 2024