

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 54-44, 691.175.2

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИОКСИДОМ ТИТАНА**

**М.В. Кадиев¹, А.О. Шуайбов¹, М.Г. Абдурахманов¹, Д.А. Селимов¹,
Р.Р. Гюлахмедов¹, А.А. Рабаданова¹, Т. Смейкалова², Д.С. Собола¹,
К. Часткова², Ш.М. Рамазанов³, Ф.Ф. Оруджев^{1,3,4}**

¹ ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет

² Брненский технологический университет, Чешская республика

³ Институт физики им. Х.И. Амирханова, ДФИЦ РАН

⁴ Балтийский федеральный университет им. И. Канта

Автор, ответственный за переписку: Фарид Фахреддинович Оруджев,
ff.orudzhev@dgu.ru

Аннотация. Методом электропрядения синтезирована пьезоактивная нановолоконная композитная пленка ПВДФ с включенными в нее наночастицами TiO_2 . Исследованы состав, морфология и структура пленок. Показана высокая эффективность пленок в процессах пьезофотокаталитического разложения органического красителя в воде.

Ключевые слова: композитная пленка, ПВДФ/ TiO_2 , ПВДФ, поливинилиденфторид, пьезофотокатализ, электропрядение, TiO_2

Финансирование. Исследование финансировалось Российским научным фондом (проект № 21-72-30032) в части синтеза композитов. Финансово поддержано Грантовым агентством Чешской Республики в рамках проекта № 19-17457S. Используются возможности Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия» Дагестанского государственного университета при поддержке CEIT EC Nano Research Infrastructure, Технологического университета CEITEC (Central European Institute of Technology) в Брно [идентификатор гранта LM2015041, MEYS CR, 2016-2019].

Для цитирования: Кадиев М.В., Шуайбов А.О., Абдурахманов М.Г., Селимов Д.А., Гюлахмедов Р.Р., Рабаданова А.А., Смейкалова Т., Собола Д.С., Часткова К., Рамазанов Ш.М., Оруджев Ф.Ф. Синтез и исследование пьезофотокаталитических свойств нановолокон поливинилиденфторида, модифицированных диоксидом титана // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 5. С. 355–362.

ORIGINAL ARTICLE

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PIEZOPHOTOCATALYTIC
PROPERTIES OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE NANOFIBERS
MODIFIED WITH TITANIUM OXIDE**

**M.V. Kadiev¹, A.O. Shuaibov¹, M.G. Abdurakhmanov¹,
D.A. Selimov¹, R.R. Gulakhmedov¹, A.A. Rabadanova¹, T. Smejkalová²,
D.S. Sobola¹, K. Částková², Sh.M. Ramazanov³, F.F. Orudzhev^{1,3,4}**

¹ Dagestan State University

²Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

³Institute of Physics, Dagestan Federal Scientific Center, Russian Academy of Sciences

⁴Immanuel Kant Baltic Federal University

Corresponding author: Farid Fakhreddinovich Orudzhev, ff.orudzhev@dgu.ru

Abstract. A piezoactive nanofiber composite PVDF film with TiO₂ nanoparticles included in it was synthesized by electrospinning. The composition, morphology and structure of the films were investigated. The high efficiency of films in the processes of piezophotocatalytic decomposition of organic dye in water is shown.

Keywords: piezophotocatalysis, electrospinning, composite film, PVDF/TiO₂, PVDF, polyvinylidene fluoride, TiO₂.

Financial Support. The research was funded by the Russian Scientific Foundation (Project No. 21-72-30032) in terms of synthesis of composites. The study was financially supported by the Grant Agency of the Czech Republic within the framework of Project No. 19-17457S. The capabilities of the Center for Collective Use “Analytical Spectroscopy” of Dagestan State University with the support of CEITEC Nano Research Infrastructure, CEITEC Technological University (Central European Institute of Technology) in Brno [grant ID LM2015041, MEYS CR, 2016-2019] were used.

For citation: Kadiev M.V., Shuaibov A.O., Abdurakhmanov M.G., Selimov D.A., Gulakhmedov R.R., Rabadanova A.A., Smejkalová T., Sobola D.S., Částková K., Ramazanov Sh.M., Orudzhev F.F. Synthesis and Investigation of Piezophotocatalytic Properties of Polyvinylidene Fluoride Nanofibers Modified with Titanium Oxide // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 5. S. 355–362.

Загрязнение окружающей среды и природных вод органическими веществами – насущная проблема для всех стран [1]. Поиск универсального способа очистки вод от органических соединений является актуальной задачей. Решение этого вопроса достигается различными путями, один из самых привлекательных – применение фотоактивных катализаторов [2, 3]. Однако общим слабым местом фотокатализаторов является рекомбинация фотоиндуцированных носителей заряда, из-за чего снижается квантовый выход фотогенерации [4]. Повышения активности катализаторов можно добиться разными способами, такими как использование сокатализаторов [5, 6], допирование металлами и неметаллами [7–9], применение внешнего электрического поля [10] и разработка наноструктур для создания внутреннего электрического поля путем создания *p-n*-перехода, *S*- и *Z*-схем гетеропереходов [11]. Одним из наиболее перспективных методов решения проблемы рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар является предложенный недавно подход сочетания фото- и пьезокатализа [12, 13]. Были разработаны композиты, которые благодаря сегнето- и пьезоэлектрическим свойствам материалов генерируют внутреннее электрическое поле, препятствующее

рекомбинации фотогенерированных зарядов. Однако использование катализаторов в виде наночастиц приводит к необходимости отделять их от раствора после очистки, в связи с этим становится актуальной задача создания новых материалов в виде пленок. Композиты на основе органических пьезоэлектриков благодаря своей гибкости имеют преимущество перед неорганическими пьезофотокатализаторами, что дает возможность получения их в виде пленок. Среди органических сегнетоэлектриков полимерный поливинилиденфторид (ПВДФ) может служить прекрасным материалом для применения в качестве пьезоэлектрика в композитном катализаторе [14, 15]. ПВДФ нетоксичен и биосовместим, отличается механической прочностью, химической стойкостью и стойкостью к ультрафиолетовому излучению, что значительно облегчает его практическое применение. В работе [16] показано, что за счет пьезофототронного эффекта при пьезофотокатализе с использованием сочетания ПВДФ и Fe₂O₃ скорость разложения метиленового синего (МС) увеличивается в 4,7 раза по сравнению с пьезокатализом. Пьезофотокатализ без использования ультразвука также показал высокую эффективность деградации – 83,9% за 180 мин.

В настоящей работе методом электропрядения получена нановолоконная композитная пленка ПВДФ с внедренными в нее наночастицами диоксида титана (TiO_2), а также изучена пьезофотокаталитическая активность при разложении МС.

Методика эксперимента

Получение нановолокон ПВДФ/ TiO_2

Образцы готовили из гранул ПВДФ («Sigma Aldrich», Германия), $M = 275000$ г/моль. Полученный материал представляет собой полимерную пленку, состоящую из ориентированных в одном направлении, переплетенных волокон ПВДФ. Образцы получали методом электропрядения. Сначала 15 мас.% ПВДФ растворяли в смеси диметилсульфоксид/ацетон (70/30). Затем в раствор добавляли наночастицы TiO_2 в фазе анатаза («Sigma Aldrich», Германия, CAS № 1317-70-0, размер частиц <25 нм) в количестве 20 мас.%. TiO_2 представляет собой полупроводниковый оксид, обладающий нетоксичностью, способностью поглощать в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, относительно высокой стабильностью и шириной запрещенной зоны 3,2 эВ [17].

Смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 5 ч. Синтез проводили на установке для электропрядения «4-Spin» («Contipro», «Dolní Dobrouč», Чехия) при скорости расхода 20 мкл/мин, использовали иглу 17G (внутренний диаметр 1,067 мм), скорость вращения барабана составляла 2000 об/мин. Барабан был предварительно покрыт алюминиевой фольгой, расстояние между барабаном и кончиком иглы 20 см, напряжение электрического поля 50 кВ. Время нанесения (электропрядения) 30 мин. Толщина полученной пленки составляла около 25 мкм. Сушка проходила при комнатной температуре в течение ~10 ч.

Характеризация нановолокон ПВДФ/ TiO_2

Для изучения морфологии образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) «Lysa3» («Tescan», Чехия) с детектором «Helios NanoLab 660» («ThermoFisher Scientific», Чехия). Рентгеноспектральный энергодисперсионный анализ проводили с помощью детектора «X-Max 50 EDS» («Oxford Instruments», «Abingdon», Великобритания). Перед сканированием образцы покрывали слоем углеро-

да (15 нм), используя устройство для нанесения покрытий «Leica EM ACE600» («Leica Microsystems», Германия). Исследование на ИК-Фурье-спектрофотометре «Bruker» («Биллери-ка», США) проводили в режиме пропускания с разрешением 1 см^{-1} и 512 итерациями.

Пьезофотокаталитический эксперимент

В качестве разлагаемого органического вещества использовали раствор МС. Образец полимерной пленки (ПВДФ/ TiO_2) размером 3×1 см погружали в стакан с раствором МС (20 мл, 1 мг/л). В качестве источника механического воздействия (для возбуждения пьезоэффекта) применяли ультразвуковую (УЗ) ванну, мощностью 250 Вт и частотой 18 кГц или перемешивание на магнитной мешалке. В качестве источника УФ-видимого света использовали ртутную лампу высокого давления без слоя люминофора («Philips», 250 Вт). Расстояние от источника света до реактора 10 см. В реакторе поддерживали постоянную температуру 26 °С. Опыт длился 60 мин, пробы отбирали каждые 15 мин. Пробу анализировали на спектрофотометре «СФ-2000» при длине волны $\lambda = 663,7$ нм. Для разграничения действия различных факторов были проведены эксперименты по разложению МС при следующих условиях:

- 1) воздействие света с катализатором (фотокатализ), при этом исключалось перемешивание раствора;
- 2) воздействие света без катализатора (фотолиз);
- 3) воздействие УЗ без катализатора (сонолиз);
- 4) воздействие УЗ с катализатором (пьезокатализ);
- 5) воздействию катализатора с механическим воздействием на него (степень разложения красителя определяли по отношению текущей концентрации красителя к начальной).

Результаты и их обсуждение

Морфологию полученного материала исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения образцов при разном увеличении.

На микрофотографиях показана поверхность нановолоконной мембраны ПВДФ/ TiO_2 . Нановолокна имеют разную толщину, причем можно заметить, что тонкие нановолокна чаще бывают гладкими, тогда как толстые волокна имеют бо-

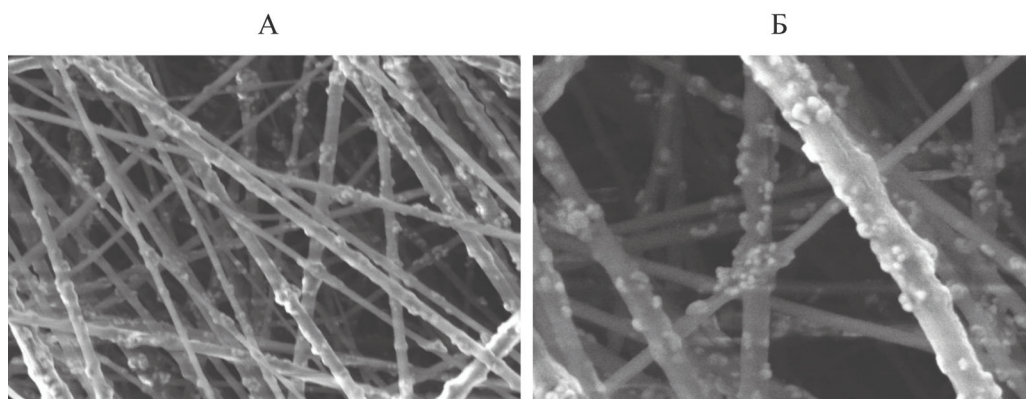


Рис. 1. СЭМ-изображения нановолокон ПВДФ/ TiO_2 . Масштаб, мкм: а – 20, б – 10

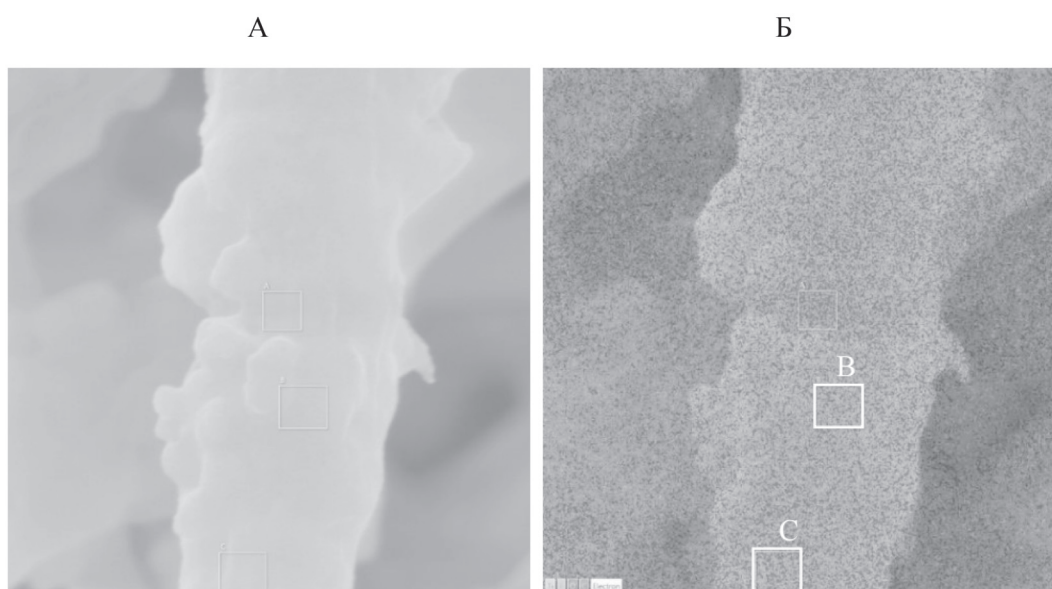


Рис. 2. А – СЭМ-изображение отдельного нановолокна ПВДФ/ TiO_2 ; Б – элементное картирование. Участки В/С – области по которым приведены ЭДС-спектры элементного анализа

лее грубую текстуру. На снимках также видно, что наночастицы TiO_2 довольно однородно распределены по длине нановолокон. Однако на отдельных участках наблюдаются небольшие скопления частиц. Относительная равномерность распределения наночастиц по нановолокнам позволяет предположить, что наночастицы расположены внутри волокон. Для подтверждения этого предположения был проведен элементный анализ методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). СЭМ-изображение с элементным картированием представлено на рис. 2, энергодисперсионные спектры выделенных участков представлены на рис. 3. Наличие большего числа атомов Ti и O на участке В свидетельствует о скоплении наночастиц TiO_2 в приповерхностной области нановолокон.

Хорошо известно, что ПВДФ кристаллизуется как минимум в пяти фазах, среди которых благодаря параллельной молекулярной упаковке β -, γ - и δ -фазы являются полярными и считаются сегнетоэлектриками. В нашей предыдущей работе мы показали, что добавление наночастиц способствует самополяризации ПВДФ за счет ион-дипольного взаимодействия между поверхностью наночастиц и диполями полимера [16]. Для определения кристаллической фазы ПВДФ были получены ИК-Фурье-спектры, данные представлены на рис. 4.

Пик при 840 см^{-1} характерен для электроактивных β - и γ -фаз. О наличии отдельной кристаллической β -фазы свидетельствуют пики при 510 и 1270 см^{-1} . Пики, характерные для α -фазы при 615 и 760 см^{-1} перекрываются широкой по-

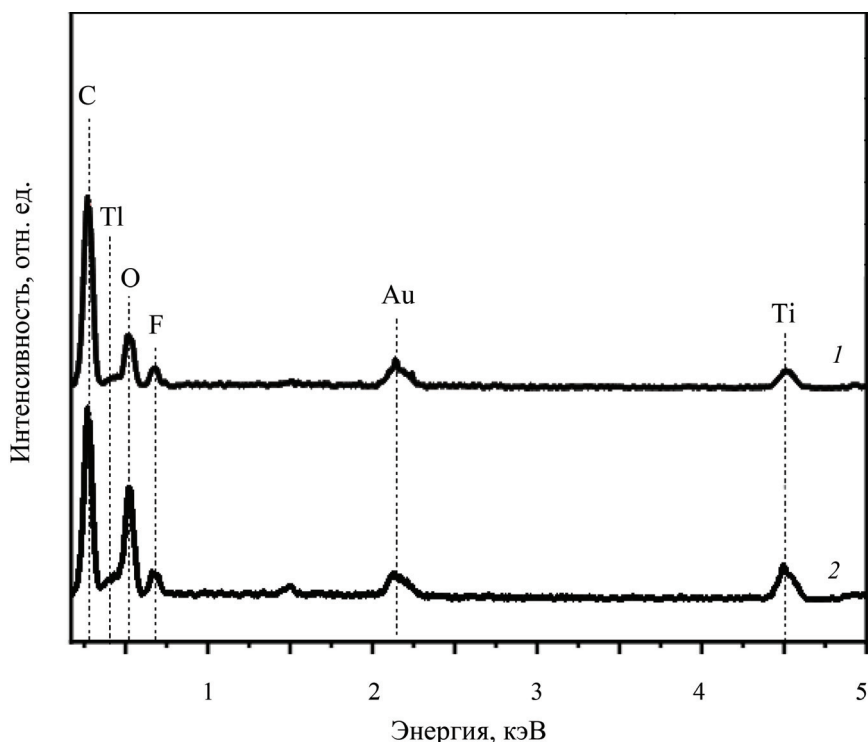


Рис. 3. Рентгеновский характеристический спектр выделенных участков (1 – В, 2 – С, см. рис. 2). Содержание атомов, %: С – 69,3 (1), 56,5 (2); О – 20,7 (1), 31,1 (2); Ti – 5,7 (1), 6,1 (2); F – 4,4 (1), 5,8 (2)

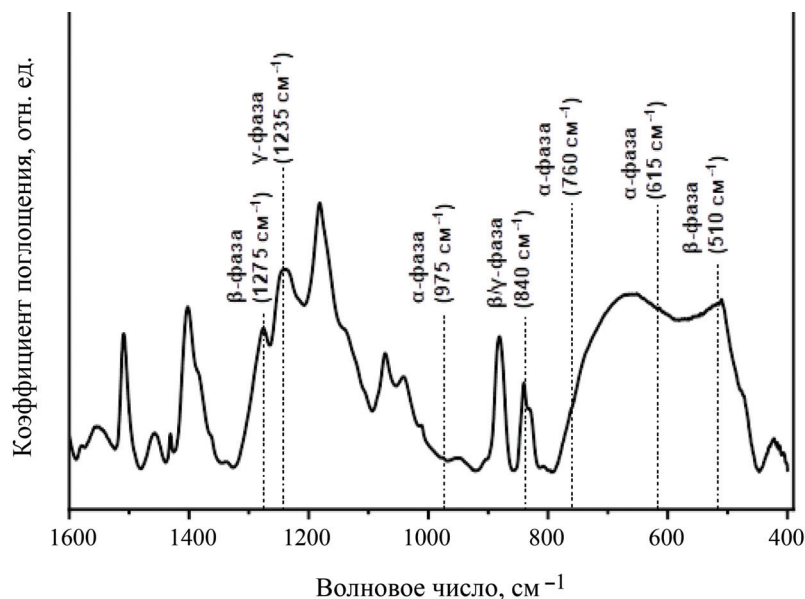


Рис. 4. ИК-Фурье-спектр нановолокон ПВДФ/TiO₂

лосой поглощения от пика Ti–O, а пик при 975 см⁻¹ имеет слабую интенсивность. Пики при 881, 1072, 1182 и 1403 см⁻¹ являются общими пиками, которые появляются во всех трех α-, β- и γ-фазах. Суммарная относительная доля электроактивных β- и γ-фаз в ПВДФ/TiO₂ составляет 96,75%, что выше, чем у чистого ПВДФ, полу-

ченного в аналогичных условиях [16]. Это свидетельствует о том, что добавление наночастиц TiO₂ способствует дополнительной поляризации ПВДФ.

Результаты пьезокаталитических и пьезофотокаталитических экспериментов по окислению МС (1 мг·л⁻¹, 20 мл) под действием

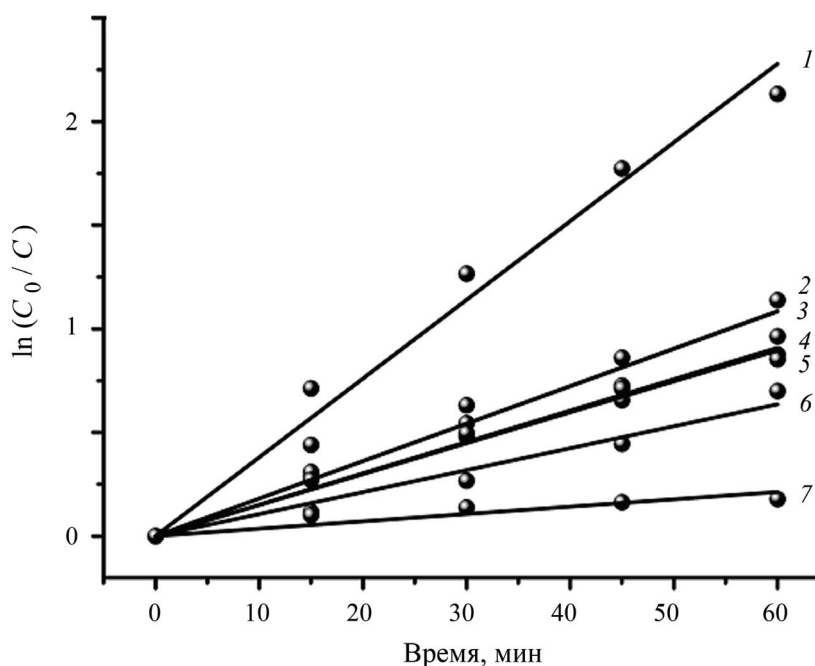


Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения МС ($1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, 20 мл) для ПВДФ/ TiO_2 нановолокон (1 – пьезофотокатализ, 2 – пьезокатализ, 3 – фотолиз, 4 – фотокатализ, 5 – пьезофотокатализ (мешалка), 6 – сонолиз, 7 – пьезокатализ (мешалка))

УФ-видимого облучения представлены на рис. 5, где показано, что наибольшую активность при разложении МС проявил пьезофотокатализ при УЗ-обработке и УФ-видимом облучении. Степень разложения красителя составила 88,16%. При пьезофотокатализе, в котором вместо УЗ-обработки использовали перемешивание раствора, степень разложения составила 58,28%. Однако при фотокатализе степень разложения составляет также $\sim 58\%$. Это позволяет предположить следующее: пьезопотенциал при перемешивании раствора или не вырабатывается вовсе, или его величина настолько мала, что не оказывает влияния на активность фотокатализатора. Для подтверждения этого предположения был проведен пьезокаталитический эксперимент по разложению МС в темноте при перемешивании на магнитной мешалке, что позволило достичь степени разложения порядка 16%. Полученный результат свидетельствует о том, что пьезопотенциал вырабатывается, но его величина слишком мала.

Кроме того, чтобы понять вклад каждого фактора, эффективность разложения МС была исследована в аналогичных условиях без ПВДФ/ TiO_2 в процессах сонолиза (УЗ-обработка) и фотолиза (УФ-видимое облучение), при этом степень разложения красителя составила 52,23 и 61,96%

соответственно. Как видно, степень разложения при фотолизе немного выше, чем при сонолизе. Причина отсутствия значимой фотокаталитической активности ПВДФ/ TiO_2 заключается в том, что все наночастицы TiO_2 покрыты полимерной диэлектрической пленкой. Следовательно, тот факт, что активность пьезофотокатализа значительно возрастает при УЗ-обработке и облучении светом, требует объяснения. Исследование по пьезокатализу (УЗ и ПВДФ/ TiO_2) в отсутствие действия света позволило достичь степени разложения МС 57,49%, а ее увеличение по сравнению с сонолизом связано с генерацией пьезопотенциала в ПВДФ/ TiO_2 . Константы скорости (k), рассчитанные из кинетических кривых расходования МС при различных воздействиях (рис. 5), составили 0,038; 0,018; 0,018 и 0,011 мин^{-1} для УЗ-пьезофотокатализа, фотолиза, пьезокатализа и сонолиза соответственно. При совместном воздействии УЗ и облучения светом скорость реакции увеличивалась соответственно в 2,1 и 3,5 раза по сравнению с фотолизом, пьезокатализом и сонолизом.

Увеличение скорости реакции разложения при УЗ-пьезофотокатализе может быть связано с высокой межфазной поляризацией, возникающей из-за поляризационного эффекта Максвелла–Вагнера–Силларса, который спо-

способствует накоплению зарядов на границе раздела ПВДФ/ TiO_2 . Поскольку имеет место высокая массовая загрузка наночастиц в матрице ПВДФ и они расположены очень близко друг к другу (расстояние между частицами меньше их размера), создается ситуация, когда заряды, возникающие вблизи границ раздела, начинают взаимодействовать друг с другом, приводя к трансформации энергетических уровней в запрещенной зоне ПВДФ. Вероятность образования дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне ПВДФ благодаря межфазному поверхностному взаимодействию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ПВДФ была продемонстрирована ранее [16]. Кавитационное давление, вызванное воздействием ультразвука, приводит к появлению пьезоэлектрического эффекта в нановолокнах ПВДФ, генерируя внутреннее переменное электрическое поле, которое приводит к изгибу зон на границе раздела ПВДФ/ TiO_2 . Именно суммарный эффект от наличия метастабильных энергетических состояний в электронной структуре композита и изгиб зон, обусловленный пьезопотенциалом, по нашему мнению, приводит к синергетическому эффекту при пьезофотокатализе. Вместе с тем наличие внутреннего электрического поля способствует пространственному разде-

лению фотоиндуцированных носителей заряда, препятствуя их рекомбинации. Свободные поверхностные зарядовые состояния обладают сильными окислительно-восстановительными свойствами и могут реагировать с молекулами в растворе, в частности с водой и кислородом, приводя к образованию активных интермедиатов и разложению МС.

Таким образом, в данной работе методом электропрядения нами были синтезированы нановолокна ПВДФ с уникальным дизайном, в котором наночастицы TiO_2 расположены внутри нановолокон. Показано, что добавление наночастиц TiO_2 способствует дополнительной поляризации ПВДФ в электроактивную фазу. Суммарная относительная доля электроактивных β - и γ -фаз, в ПВДФ/ TiO_2 составила 96,75%. Показано, что ПВДФ/ TiO_2 , не обладающий фотокаталитической активностью, при совместном воздействии УЗ- и УФ-видимого облучения дает синергетический эффект. Причем по сравнению с пьезокатализом степень разложения МС увеличивается на 30%, а скорость разложения – в 2,1 раза. Такие композитные пленки на основе ПВДФ с внедренными частицами TiO_2 могут быть использованы для каталитического разложения загрязняющих органических красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adejumo A., Babatunde O., Abimbola P., Tabitha A., Adewumi O., Toyin A. // *Water Challenges of an Urbanizing World*. 2018. Vol. 33. P. 33–47.
2. Tong H., Ouyang S., Bi Y., Umezawa N., Oshikiri M., Ye J. // *Advanced materials*. 2012. Vol. 24. N 2. P. 229–251.
3. Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabinthoo B., Palanichamy M., Murugesan V. // *Solar energy materials and solar cells*. 2003. Vol. 77. N 1. P. 65–82.
4. Крюков А.И., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. *Нанофотокатализ*. М., 2013. 618 с.
5. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D., Isaev A. et al. // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. N 11. P. 2183.
6. Isaev A.B., Orudjev F.F., Shabanov N.S., Magomedova G.A., Gasanova F.G., Khizrieva I.K. // *Nanotechnologies in Russia*. 2015. Vol. 10. N 5. P. 357–361.
7. Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 81. N 1. P. 536–551.
8. Orudzhev F.F., Isaev A.B., Shabanov N.S., Gasanova F.G., Idrisova A.K., Babaeva D.P. // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2018. Vol. 13. P. 4548–4560.
9. Orudzhev F.F., Gasanova F.G., Aliev Z.M., Isaev A.B. // *Nanotechnologies in Russia*. 2012. Vol. 7. N 9. P. 482–485.
10. Orudzhev F.F., Aliev Z.M., Gasanova F.G., Isaev A.B., Shabanov N.S. // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015. Vol. 51. N 12. P. 1108–1114.
11. Zhang K., Li D., Tian Q., Cao H., Orudzhev F., Zvereva I.A. et al. // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. N 12. P. 17109–17119.
12. Qin Y., Wang X., Wang Z. L. // *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 809–813.
13. Wu W., Wang Z. // *Nature reviews materials*. 2016. Vol. 1. P. 16031.
14. Kaspar P., Sobola D., Částková K., Knápek A., Burda D., Orudzhev F., et al. // *Polymers*. 2020. Vol. 12. N 12. P. 2766.
15. Sobola D., Kaspar P., Částková K., Dallaev R., Papež N., Sedlák P. et al. // *Polymers*. 2021. Vol. 13. N 15. P. 2439.
16. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D., Kaspar P., Trčka T., Částková K. et al. // *Nano Energy*. 2021. Vol. 90. B. P.106586.
17. Suphankij S., Mekprasart W., Pecharapa W. // *Energy Procedia*. 2013. Vol. 34. P. 751–756.

Информация об авторах

Махмуд Витальевич Кадиев – аспирант кафедры неорганической химии и химической экологии Дагестанского государственного университета (k.mahmud@yandex.ru);

Абдулатип Османович Шуайбов – студент химического факультета Дагестанского государственного университета;

Магомед Гасанович Абдурахманов – студент химического факультета Дагестанского государственного университета;

Дауд Агамурадович Селимов – студент химического факультета Дагестанского государственного университета, daud-selimov@live.com;

Рашид Рауфович Гюлахмедов – студент химического факультета Дагестанского государственного университета, gaха.key@mail.ru;

Алина Абдусаламовна Рабаданова – студентка химического факультета Дагестанского государственного университета, rabadanova.alinka@mail.ru;

Тереза Смейкалова – студентка Брненского технологического университета;

Динара Султановна Собола – ст. препод. кафедры неорганической химии и химической экологии Дагестанского государственного университета, докт. наук в области физической электроники и нанотехнологий, sobola@vut.cz;

Клара Часткова – ст. науч. сотр., кафедра керамики и полимеров, факультет машиностроения, Брненский технологический университет, Чешская республика, klara.castkova@ceitec.vutbr.cz;

Шихгасан Муфтялиевич Рамазанов – ст. науч. сотр. Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, ramazanv@mail.ru;

Фарид Фахреддинович Оруджев – доцент кафедры неорганической химии и химической экологии, зав. лаборатории “Smart materials” Дагестанского государственного университета, ст. науч. сотр. Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, науч. сотр. НОЦ «Умные материалы и биомедицинские применения» Балтийский федеральный университет им. И. Канта, канд. хим. наук, ff.ogudzhev@dgu.ru

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.01.2022;
одобрена после рецензирования 12.02.2022;
принята к публикации 14.03.2022.