

УДК 537.226

## ОСОБЕННОСТИ ЗАРЯДОВОГО ОТКЛИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ

© 2022 г. В. В. Кочервинский<sup>1</sup>, М. А. Шапетина<sup>2</sup>, \*, С. А. Бедин<sup>2</sup>,  
С. А. Баскаков<sup>3</sup>, Ю. М. Шульга<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Открытое акционерное общество

“Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: mshapetina@gmail.com

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Изучены электрофизические высоковольтные характеристики сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом с использованием проводящих графен-содержащих электродов. Показано, что обработка графен-содержащих чернил ультразвуком перед нанесением, приводит к изменению кривых зарядового и токового отклика в процессе поляризации пленок с помощью биполярного прямоугольного импульса электрического поля. Обнаруживается тенденция, при которой предварительное воздействие ультразвука на чернила, приводит к снижению как квазистационарного тока, так и значения поляризации вблизи насыщения.

DOI: 10.31857/S0367676522120183

### ВВЕДЕНИЕ

Винилиденфторид и тетрафторэтилен относятся к классу сегнетоэлектриков, которые находят широкое применение в технике благодаря наличию целого ряда специфических свойств [1–5]. Данные полимеры после обработки в поле высокой напряженности обнаруживают достаточно высокие значения пьезо-, пиро-отклика [2, 4, 5]. Одновременно в них, за счет, как минимум двухфазной структуры, обнаружены высокие значения электрокалорического эффекта [6]. Эти свойства могут быть использованы для создания принципиально новых твердотельных рефрижераторов [7]. За счет высоких значения напряженности пробойных полей (до 800 МВ/м) такие полимеры могут быть использованы в качестве материала для емкостных накопителей энергии с объемными плотностями энергии до 25 Дж/см<sup>3</sup> [8–11].

Известно, что поливинилиденфторид (ПВДФ) имеет свойство неограниченно смешиваться с полиметилметакрилатом [12]. Такие смеси обладают высокой прозрачностью и могут быть использованы в электрооптических преобразователях энергии [13, 14].

Указанные полимеры относятся к классу биосовместимых. Известны их возможности для регенерации костной ткани, имплантологии, устройствах УЗ диагностики и в других областях медицины [15, 16]. Ценность таких материалов применительно к человеческому организму сводится к тому, что их акустические импедансы близки к акустическому импедансу биологической ткани [16, 17]. Поэтому на границе раздела материала и человеческой ткани не возникают паразитные сигналы, связанные с отражением, в отличие от неорганических материалов.

Для расширения возможностей применения таких материалов в биомедицине требуются новые проводящие материалы для электродов органической природы, которые не меняют акустический импеданс системы полимер–электрод. Одними из перспективных материалов могут служить графен-содержащие структуры.

Ранее было показано [18], что использование таких материалов в качестве сенсоров для регистрации внешних воздействий характеризуется ограниченным динамическим диапазоном со стороны высоких частот, это связывалось с низкой проводимостью графен-содержащих электродов.

тродов [18]. Было высказано предположение о том, что расширить динамический диапазон преобразователя энергии можно повышением проводимости рассматриваемых электродов. Их формирование в диэлектрической матрице сопровождается процессами агрегации частиц графена. Снижение такой агрегации может предположительно обеспечить УЗ обработка исходной суспензии.

В данной работе было исследовано влияние способа приготовления проводящих графен-содержащих электродов на диэлектрические характеристики сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТФЭ), для возможного повышения проводимости электрода, что должно обеспечить увеличение динамического диапазона преобразователей энергии на основе сегнетоэлектрического полимера.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования методом экструзии из расплава с последующей ориентацией и кристаллизацией преимущественно в полярной бета-фазе была изготовлена пленка П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 60 мкм. Методом ЯМР высокого разрешения ранее была исследована микроструктура данного сополимера. Было показано, что молярная доля тетрафторэтилена ~6 мол. % при наличии ~3 мол. % внутрицепных дефектов присоединения “head-to-head (tail-to-tail)” соседних мономерных звеньев.

На пленку с двух сторон методом окунания в графеновые чернила наносились графен-содержащие электроды. Электроды различались способом приготовления исходных чернил (суспензии): в одном случае компоненты обрабатывались УЗ полем (Gr 1), а в другом случае исходная суспензия гомогенизировалась с помощью шаровой мельницы (Gr 2) [18].

Ультразвуковой метод получения графеновых чернил (Gr 1) состоял в следующем. В 300 мл 1-метил-2-пирролидона добавляли 30 г графита ГК-1. Смесь обрабатывали в стеклянном стакане ультразвуковым диспергатором МЭЛФИЗ-92.1 (600 Вт, 22 кГц), который был помещен в термостат при  $T = 20\text{--}30^\circ\text{C}$  для предотвращения перегрева смеси. Время диспергирования составляла 8–10 ч. После УЗ-обработки дисперсию центрифугировали в течение 15 мин при 3000 g. Затем надосадочную часть, содержащую графеновые нанопластины отбирали. Для выделения графеновой составляющей в суспензию добавляли 2-кратный избыток воды, при этом графеновые пластинки выпадали в осадок и отделялись центрифугированием. Содержание твердой фазы в суспензии после центрифугирования составило 0.05 мг/мл. Полученную графеновую фазу смешивали с этиловым спиртом до концентрации 13.5 мг/мл и добавляли связующее вещество – этилцеллюлозу в

количестве 10% от массы графена. Итоговые чернила имели концентрацию 15 мг/мл.

Механический способ получения чернил (Gr 2) состоял в следующем. 50 г графита марки ГК-1 помещали в размольный стакан емкостью 500 мл и добавляли 200 мл N-метилпирролидона (NMP) и добавляли 70 стальных размольных шаров диаметром 15 мм. Стакан помещали в шаровую мельницу планетарного типа RETSCH PM100 (Германия) и производили размол при 450 об/мин. Время размолки варьировалось от 1 до 6 ч. После окончания размолки и остывания стакана до комнатной температуры, полученную графитовую суспензию центрифугировали при 3000 g в течение 15 мин. Полученная после центрифугирования суспензия имела черный цвет.

Для осаждения графеновых частиц из суспензии в NMP в суспензию добавляли дистиллированную воду в объеме 50%, чтобы вызвать их коагуляцию. После этого осадок отделяли с помощью центрифуги и многократно промывали ацетоном и сушили.

Для обоих способов приготовления чернил, сухую графеновую основу 1.35 г засыпали в стакан объемом 250 мл, добавляли 100 мл этанола и обрабатывали ультразвуковым диспергатором в течение 15 мин, при необходимости охлаждая стакан в бане со льдом. По истечении 15 мин, добавляли 150 мг этилцеллюлозы в качестве стабилизатора графена и повторно озвучивали еще 5 мин. Полученные чернила в итоге имели концентрацию нелетучих компонентов, равную 15 мг/мл.

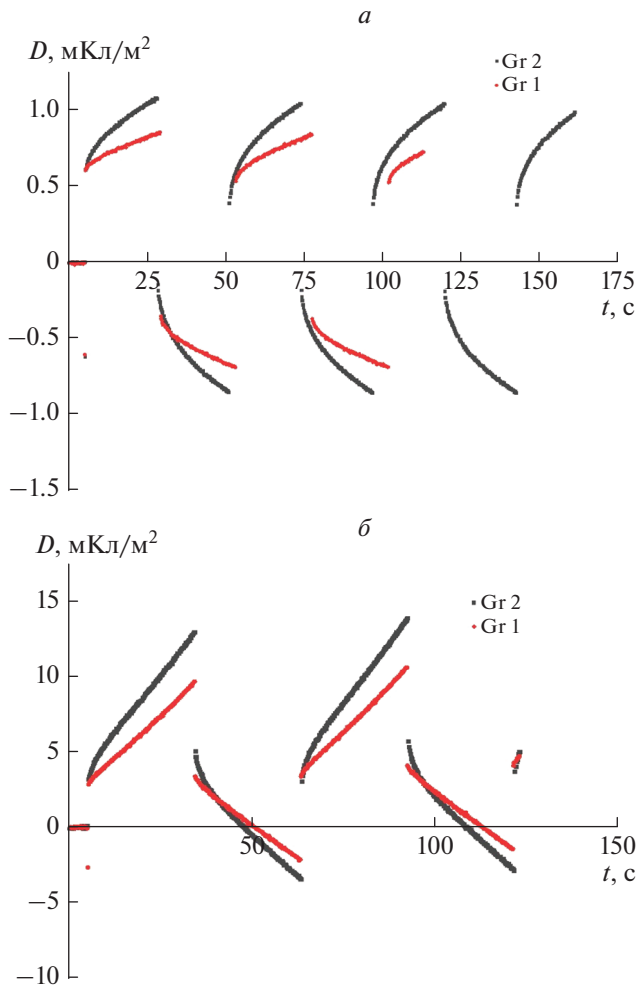
Электрические свойства при высоких напряжениях после нанесения графен-содержащих электродов изучали на установке с модифицированной схемой по типу Соьера–Тауэра [19]. Подаваемые на образец биполярные импульсы электрического поля  $E$  задавали при помощи специальной программы. В процессе измерений варьировали амплитуду и длительность импульсов и записывали зарядовый и токовый отклик полимера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

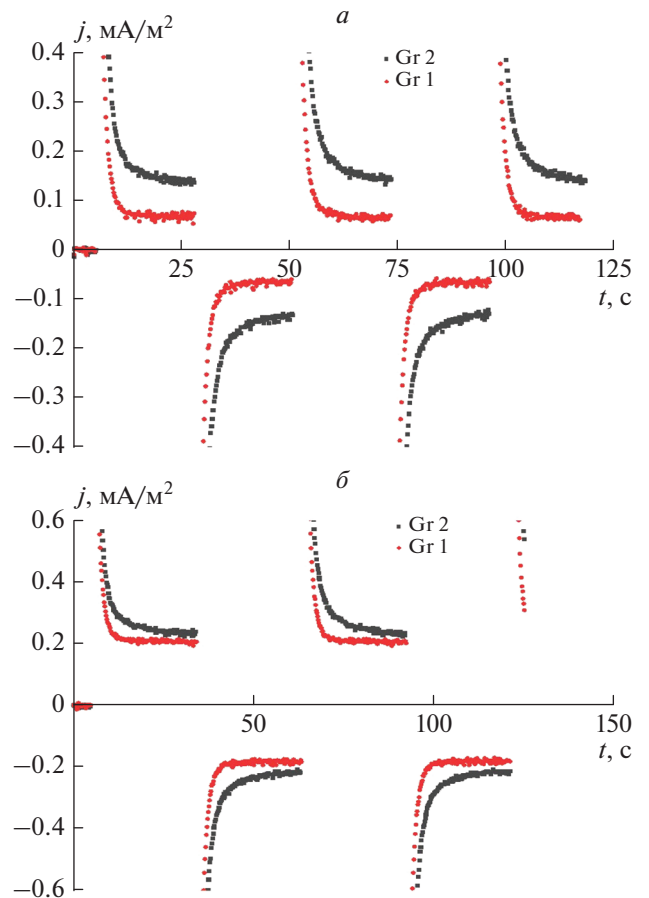
Данные рис. 1 показывают, что кинетическая (временная) кривая зарядового отклика может быть описана общим соотношением диэлектрического смещения  $D$  (dielectric displacement field) для неидеальных сегнетоэлектриков, которые имеют конечную проводимость  $\sigma$  [20, 21], следующим образом:

$$D = \varepsilon_0 E + \sigma t^m E + 2P_r \left[ 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_s}\right)^n\right) \right], \quad (1)$$

где второе слагаемое отвечает за вклад от проводимости  $\sigma$ , а третий – за переключение связанных зарядов с характерным временем  $\tau_s$ . Анализ кривых, приведенных на рис. 1а, показывает, что при полях, ниже коэрцитивных, способ приго-



**Рис. 1.** Кривые зарядового отклика для различных внешних полей:  $E = 6.45$  (а),  $27$  МВ/м (б). Красным на рисунке указан образец с предварительной длительной УЗ обработкой (Gr 1), черным – с использованием шаровой мельницы (Gr 2).



**Рис. 2.** Кривые квазистационарного тока для различных внешних полей:  $E = 17$  (а),  $27$  МВ/м (б). Красным на рисунке указан образец с предварительной длительной УЗ обработкой (Gr 1), черным – с использованием шаровой мельницы (Gr 2).

товления сказывается как на величине  $\sigma$ , так и на эмпирическом параметре  $m$ .

Оценки, полученные с помощью соотношения (1), показывают, что в случае предварительной ультразвуковой обработки проводимость  $\sigma$  оказывается меньше, чем в случае, когда такой обработки не проводилось. Проверку такого вывода проверяли путем измерения токовых характеристик исследуемых пленок. Результаты измерений приведены на рис. 2.

Из рис. 2а видно, что при выбранном поле предварительная обработка суспензии ультразвуком, приводит к снижению квазистационарного тока, который получается при подаче на эту пленку электрического биполярного прямоугольного импульса. Известно, что для одномерного случая, измеряемая плотность тока  $j$ , меняется по закону:

$$j = \sigma E. \tag{2}$$

Из соотношения (2) следует, что в случае предварительной обработки суспензии УЗ, значение  $\sigma$  окажется меньше, чем таковая для суспензии с обработкой в шаровой мельнице. Данный результат, который согласуется с данными, полученными из рис. 1, где проиллюстрированы измерения зарядового отклика.

Известно, что на границе сегнетоэлектрик-металл из-за различий энергий Ферми материалов образуется барьер Шоттки. Сходный барьер будет возникать и при контакте сегнетоэлектрик-графенодержательный электрод. Величина потенциального барьера при этом будет контролировать процессы инжекции (injection) носителей из такого электрода.

Отмеченные носители будут причиной появления нового поля  $E_{inj}$ . Поэтому локальное действующее на сегнетоэлектрик поле  $E_l$  для одномерного случая с учетом знака  $E_{inj}$  будет:

$$\vec{E}_l = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{inj}. \tag{3}$$

Согласно соотношению (2), более высокий ток через полимерный конденсатор в случае электро-

дов, полученных после длительной УЗ-обработки (Gr 1), при постоянстве поля внешнего источника  $E_{ext}$  означает, что в этом случае будет более высокая эффективность инъекции носителей из электрода в полимер. Очевидно, что для электрода, полученного без длительной обработки УЗ (Gr 2) за счет предполагаемой агрегации проводящих частиц, величина потенциального барьера на границе с сополимером оказывается более высокой, что приводит в соответствии с (2) и (3) к экспериментально наблюдаемому повышению плотности тока.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что длительная ультразвуковая обработка графен-содержащих чернил с последующим нанесением электродов на винилиденфторид с тетрафторэтиленом меняет характеристики как зарядового, так и токового отклика полимерной пленки на электрическое поле. Обнаруженные эффекты требуют проведения детальных исследований изменений молекулярной структуры графен-содержащих электродов после ультразвуковых воздействий.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9), а так же при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9). М.А.Ш. и С.А.Б. являются членами ведущей научной школы Российской Федерации “Оптико-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов” (проект НШ-776.2022.1.2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Луццейкин Г.А.* Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990. 176 с.
2. *Кочервинский В.В.* // Усп. химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904; *Kochervinsky V.V.* // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. No. 10. P. 821.
3. *Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M.* The application of ferroelectric polymers. Glasgow: Chapman and Hall, 1988. 387 p.
4. *Kochervinskii V.V.* // Crystallogr. Reports. 2003. V. 48. No. 4. P. 649.
5. *Kawai H.J.* // Japan. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. P. 975.
6. *Heng Cui, Wen He, Qibing Pei et al.* // In: Organic ferroelectric materials and application. Elsevier Ltd, 2021. P. 535.
7. *Zhang G., Li Q., Gu H. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 1450.
8. *Zhu L., Wang Q.* // Macromolecules. 2012. V. 45. No. 7. P. 2937.
9. *Zhubing H., Qing W.* // In: Organic ferroelectric materials and application. Elsevier Ltd, 2021. P. 503.
10. *Sukumaran S., Chatboursi S., Rouxel D. et al.* // J. Intel. Mater. Syst. Structures. 2020. V. 32. No. 7. P. 746.
11. *Lund A., Rundqvist K., Nilsson E. et al.* // npj Flex. Electron. 2018. V. 2. Art. No. 9.
12. *Aid S., Eddhahak A., Khelladi S. et al.* // Polymer Testing. 2019. V. 73. P. 222.
13. *Bae I., Park C.* // In: Organic ferroelectric materials and application. Elsevier Ltd, 2021. P. 113.
14. *Tanaka A., Sawada H., Kojima Y.* // Polymer J. 1990. V. 22. No. 6. P. 463.
15. *Sekine T., Sugano R., Tashiro et al.* // Sci. Reports. 2018. V. 8. No. 1. Art. No. 4442.
16. *Gradov O.V., Gradova M.A., Kochervinskii V.V.* // In: Organic ferroelectric materials and application. Elsevier Ltd, 2021. P. 503.
17. *Bloomfield P.E., Lo Wei-Jung, Lewin P.A.* // EEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2000. No. 47. V. 6. P. 1397.
18. *Kochervinskii V.V., Baskakov S.A. et al.* // Ferroelectrics. 2022. V. 600. (in print).
19. *Kochervinskii V.V., Chubunova E.V., Lebedinskii Yu.Yu. et al.* // Polymer Sci. Ser. A. 2011. V. 53. No. 10. P. 929.
20. *Nalwa H.S.* Ferroelectric polymers. Chemistry: physics, and applications. CRC Press, 1995. 912 p.
21. *Kochervinskii V.V., Chubunova E.V., Lebedinskii Yu.Yu. et al.* // Adv. Mater. Res. 2015. V. 4. No. 2. P. 113.

## Features of the charge response of ferroelectric polymers when using graphene-containing electrodes

V. V. Kochervinskii<sup>a</sup>, M. A. Shapetina<sup>b</sup>\*, S. A. Bedin<sup>b</sup>, S. A. Baskakov<sup>c</sup>, Yu. M. Shulga<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Leading Research Institute of Chemical Technology JSC, Moscow, 111524 Russia

<sup>b</sup>Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia

<sup>c</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

\*e-mail: mshapetina@gmail.com

We studied the electro-physical high-voltage characteristics of a ferroelectric copolymer of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene using conductive graphene-containing electrodes. It is shown that ultrasonic treatment of graphene-containing ink before deposition, leads to a change in the charge and current response curves during film polarization using a bipolar rectangular electric field pulse. A tendency is found in which pre-sonication of the ink leads to a decrease in both the quasi-stationary current and the polarization value near saturation.