= МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ =

УДК: 530.1: 537.226.33: 541.1: 577:681.2

# Компьютерное молекулярное моделирование пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов на основе поливинилиден-фторида с графеном и оксидом графена

Быстрова А.В.<sup>1</sup>, Парамонова Е.В.<sup>1</sup>, Бдикин И.К.<sup>2,3</sup>, Силибин М.В.<sup>2</sup>, Карпинский Д.В.<sup>2,4</sup>, Менг К.Я.<sup>5</sup>, Быстров В.С.<sup>\*1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт математических проблем биологии – филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Пущино, Россия <sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия <sup>3</sup>Department of Mechanical Eng. & TEMA, University of Aveiro, Aveiro, Portugal <sup>4</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus <sup>5</sup>Shanghai Institute of Technical Physics, ChAS, Shanghai, China

Аннотация. Компьютерное молекулярное моделирование сегнетоэлектрических композитов, содержащих поливинилиденфторид (PVDF), графен (G) и/или оксид графена (GO), было выполнено с использованием полуэмпирического квантового приближения РМЗ в программном пакете HyperChem. Пьезоэлектрические свойства композитов были проанализированы и сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для тонких пленок, содержащих поли(винилиден-фторидтрифторэтилен) с оксидом графена (P(VDF-TrFE)/GO). Качественное соответствие было получено между результатами моделирования и экспериментальными измерениями пьезоэлектрического коэффициента, выявлено его уменьшение в присутствии G или GO. Когда модели, содержащие один или несколько слоев графена с 54 атомами углерода, были исследованы, обнаружилось, что средний пьезоэлектрический коэффициент снижается до -9.8 пм/В для односторонней модели PVDF/G и до -18.98 пм/В для двухсторонней сэндвич-модели G/PVDF/G по сравнению с рассчитанным пьезоэлектрическим коэффициентом для чистого PVDF (-42.2 пм/В). После компьютерного моделирования и расчета для моделей, включающих один или несколько слоев оксида графена с 96 атомами углерода, было найдено, что пьезоэлектрический коэффициент уменьшается до значения -14.6 пм/В для односторонней модели PVDF/GO и до значения -29.8 пм/В для двухсторонней сэндвич-модели GO/PVDF/GO по сравнению с пьезоэлектрическим коэффициентом для чистого PVDF.

*Ключевые слова:* сегнетоэлектрические полимеры, пьезоэлектрики, компьютерное молекулярное моделирование, графен и оксид графена, композиты.

# введение

Композитные наноструктуры с сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами являются центральным объектом внимания многих исследований в сфере молекулярного и компьютерного моделирования, так как имеют многообещающие

<sup>\*</sup>vsbys@mail.ru

перспективы для разнообразных современных промышленных, биомедицинских и нанобиотехнологических применений [1-3]. Особый интерес представляют пьезосегнетоэлектрические полимеры, сочетающие графен (G) или оксид графена (GO) с поливинилиденфторидом (PVDF) или с поливинилиденфторид-трифторэтиленом (P(VDF-TrFE)) [4], так как включение основанных на графене наноструктур позволяет создавать множество новых наноматериалов [5]. В тоже время значительный интерес представляют и разнообразные пьезоактивные органические материалы и полимеры [6– 14]. В частности, и сами такие сополимеры как PVDF или P(VDF-TrFE) имеют многочисленные применения в датчиках, преобразователях, наномоторах и т. д. [15-21]. Эти полимеры достаточно легко формируются в виде волокон (нитей) или пленок [20, 21]: используя стандартное оборудование, можно создавать различные микроструктуры с заранее заданными структурными свойствами, профилями и формами. Моделирование и численные исследования PVDF и P(VDF-TrFE) позволили подробно исследовать явления переключения поляризации в этих материалах и предсказать некоторые из их наиболее интересных характеристик, которые могут быть важны для многих практических применений [22-24].

С другой стороны, в последнее время многие исследования органических материалов, в частности, углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки и однослойные структуры углеродных листов (графеновые слои), были широко развернуты и сосредоточены на работах, нацеленных на улучшение их механических и электрических свойств [25, 26]. Эти углеродные структуры сами чрезвычайно интересны для практических применений В самых различных областях наноэлектроники и нанотехнологий. Однако их сочетание с другими материалами и создание различных композитных структур с их участием могут дать новые важные особенности, свойства и применения.

Важным примером здесь является недавнее создание и исследование свойств таких нанокомпозитов на основе графеновых структур в сочетании с полимерными сегнетоэлектриками. Так, недавно выполненные работы по синтезу таких структур и исследованию их механических свойств, в частности, сравнение чистой PVDF-мембраны с композитом PVDF/GO, показало, что композитная мембрана обладает гораздо более высокой прочностью на растяжение и значениями модуля Юнга (55.11 % и 67.14 % соответственно) по сравнению с исходной чистой PVDF-мембраной [27].

Кроме того, оказалось, что композитная мембрана PVDF/GO также стабильно поддерживает свою проницаемость на более высоком уровне, чем чистая ПВДФ-мембрана [28], и это обеспечивает повышенную гидрофильность ее поверхности по сравнению с обычной мембраной и способствует ее лучшим противообрастающим свойствам [29].

Объединение уникальных электрических свойств графена [30] с аномальной поляризуемостью и выраженной анизотропией пьезоэлектрических свойств PVDF приводит также к нанокомпозитам PVDF/G с новыми особыми свойствами [31]. Недавние исследования показывают, что введение графена в сегнетоэлектрическую полимерную матрицу и его пространственное распределение в ней дает композит с сегнетоэлектрическими и механическими свойствами, отличающимися от характеристик чистой матрицы PVDF [32–35]. Если графен равномерно диспергирован в полимерной матрице, диэлектрическая проницаемость полученного композита, вероятно, будет больше, чем у чистого PVDF [36].

Полимерно-графеновые композиты и композиты из полимера и углеродных нанотрубок (CNT) также изучались теоретически с применением моделирования и с использованием различных компьютерных методов, таких как, методы молекулярной механики (MM) и молекулярной динамики (MD) [37]. Однако имеется лишь несколько работ по компьютерному молекулярному моделированию межфазных свойств

композитов, состоящих из полимера и оксида графена [38]. Поэтому крайне необходимы их дальнейшие исследования с помощью различных численных подходов и методов молекулярного моделирования.

Кроме того, композитные наноматериалы, такие как «полимер/оксид графена» (PVDF/GO), могут также служить основой для разработки новых молекулярных систем хранения и механизмов разделения различных фаз или структурных компонент. Недавние исследования образования гидратов CH<sub>4</sub> в пустотах между слоями в оксиде графена демонстрируют, что удержание воды и ее сильное взаимодействие с гидрофильной поверхностью оксида графена уменьшают активность воды, что потенциально допускает ингибирование (подавление) процессов зарождения и роста газогидрата [5]. Таким образом, композит на основе G/PVDF или GO/PVDF может быть особенно полезен для захвата и удерживания газовых гидратов.

Другим применением нанокомпозитов на основе G/PVDF или GO/PVDF является создание энергособирающих и энергосберегающих установок, таких как гибридные наногенераторы, состоящие из (например, P(VDF-TrFE) и печатных графеновых микроструктурированном композитном электродов, собранные на субстрате, состоящем из полидиметилсилоксана (polydimethylsiloxane) и углеродных карбоновых нанотрубок [39]. Однако, несмотря на значительный прогресс, достигнутый в этих исследованиях, по-прежнему существует множество проблем, которые необходимо области. Недавние исследования диэлектрических решить в этой свойств нанокомпозита PVDF/GO [40] показывают, что его диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери больше у него, чем у чистого PVDF в той степени, которая зависит от так называемой концентрации восстановленного оксида графена (reduced GO, RGO) [33], то есть оксида графена с пониженным содержанием кислорода. Это можно объяснить мобилизацией заряда в нанокомпозите PVDF/G, что облегчает гетерополяризацию в материале, а также специфические взаимодействия между карбонильными группами на поверхности RGO и группами фтора в PVDF [19, 33]. В этом случае доля PVDF в β-фазе изменяется при изменении концентрации RGO; композит представляет собой 100 % β-фазу при некоторых концентрациях RGO [33]. В результате остаточная поляризация PVDF/RGO выше, чем у чистого PVDF, поэтому можно ожидать, что сегнетоэлектрические / пьезоэлектрические свойства таких композитов будут лучше, чем чистого PVDF.

Новые нанокомпозитные тонкие пленки P(VDF–TrFE)/GO (без компонента RGO) были недавно разработаны, синтезированы и исследованы с использованием экспериментальных методов силовой пьезо-ответной микроскопии (piezo-response force microscopy, PFM) [41]. В этой работе было также обнаружено и измерено распределение площади локальной поляризованной области (local piezoresponse poling area), создающей пьезоэлектрический ответ на приложенное электрическое поле. Было определено также и влияние графеновых слоев на свойства тонких композитных пленкок P(VDF–TrFE)/GO: было установлено, что увеличение оксида графена от 0 % до 2 % снижает пьезо-ответ, при этом значение экспериментально измеренного эффективного пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33eff}$  падает только до половины, наблюдаемого значения пьезо-коэффициента для чистого PVDF.

В настоящей работе, с целью определения возможных причин и физических механизмов такого поведения композитных пленок и наноструктур на основе сегнетоэлектрических полимеров и слоев графена или оксида графена, было выполнено компьютерное или численное молекулярное моделирование систем G/PVDF и GO/PVDF. Полученные данные моделирования и расчетов пьезоэлектрических коэффициентов анализировались и сравнивались с экспериментальными данными, полученными из наблюдений полученными методами PFM для аналогичных композитных систем.

# ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И МОДЕЛИ ИСХОДНЫХ СТРУКТУР

В этой работе были разработаны и исследованы несколько молекулярных моделей сегнетоэлектрических систем, содержащих PVDF в β-фазе и графена или оксида графена с использованием различных методов молекулярного моделирования из программного пакета HyperChem 7.52 и 8.0 [44]. Мы использовали здесь те же подходы, которые описаны и применялись в работах [3, 12, 14, 17, 21-24]. Это различные вычислительные методы, включающие методы молекулярной механики (MM+, BIO CHARM) на основе классической механики и полуэмпирические методы (в частности, хорошо развитый и апробированный метод РМЗ) для применения квантовомеханического (QM)подхода метода самосогласованного поля, в ограниченном приближении метода Хартри–Фока (restricted HF, RHF).



**Рис. 1.** Модель цепочки PVDF [23]: (**a**) – PVDF и (**b**) – ее центральная часть, (**c**) – деформация цепи PVDF при приложении электрического поля: линия красного цвета показывает деформированный скелет PVDF цепочки после релаксации в приложенном внешнем электрическое поле.

Основными целями применения методов молекулярной механики и квантовой механики, используемых для молекулярного моделирования, были построение соответствующих пространственных молекулярных моделей указанных структур и определение их оптимальной равновесной структурной конфигурации, то есть нахождение минимума полной или потенциальной энергии по энергетической поверхности (potential energy surface, PES) исследуемой молекулярной системы. Оптимизация молекулярной геометрии была выполнена с использованием алгоритма Полака–Рибиера (метод сопряженных градиентов Polak–Ribière), который определяет

оптимизированную геометрию расположения всех атомов исследуемой структуры в точке минимальной энергии на энергетической поверхности PES этой системы [42].

# Исходные молекулярные модели

Модель цепочки PVDF из двенадцати с половиной мономеров  $C_2H_2F_2$  использовалась для начальной оптимизированной молекулярной модели. Необходимые параметры были взяты из нашей предыдущей работы [23] (рис. 1,а и 1,b). Такой же подход был использован для молекулярного моделирования и для расчета поведения цепей PVDF в электрическом поле (рис. 1,с) наряду с вычисленными значениями пьезоэлектрических коэффициентов [23]. Метод вычисления пьезоэлектрических коэффициентов [23].

Следует подчеркнуть, что PVDF и P(VDF–TrFE) имеют очень похожие основные полярные физические свойства; они отличаются только своими значениями поляризации. Чистый PVDF имеет  $P = 0.13 \text{ Кл/м}^2$ , а P(VDF–TrFE) с 70 % компоненты VDF (70:30) имеет  $P = 0.1 \text{ Кл/м}^2$  и фазовый переход из сегнетоэлектрической полярной фазы в неполярную фазу происходит при температуре  $T_c = +100 \text{ °C}$  [15, 16].

В то же время, известно, что фазовый переход в PVDF оказывается выше его температуры плавления. Однако в данной работе все исследуемые системы были смоделированы глубоко в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре, так же как и все полученные экспериментальные результаты.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Чтобы понять механизм изменения пьезоэлектрического ответа исследуемых композитов, мы использовали ранее разработанные молекулярные модели цепочек PVDF (рис. 1, а и 1, b) и их поведение в электрическом поле (рис. 1, с), а также рассчитанные данные соответствующих пьезоэлектрических коэффициентов [23].



**Рис. 2.** Графеновый слой, содержащий 54 атома углерода (Gr54): **a**) – *z*-проекция, модель слоя Gr54; **b**) – вид модели Gr54/PVDF, показывающий взаимодействие атомов H в PVDF с Gr54; **c**) – вид сбоку модели Gr54/PVDF, показывающий взаимодействия атомов F в PVDF с Gr54. Ориентация внешнего электрического поля  $E_z$  показана красной стрелкой.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИТА ПВДФ С ГРАФЕНОМ И ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Для первых простых этапов моделирования и выполнения расчетов параметров композита нашего сегнетоэлектрического полимера с графеновым слоем и построения молекулярной модели такого композита G/PVDF (см. модель Gr54/PVDF на рис. 2,а–с) была использована исходная простая графеновая модель слоя с пятьюдесятью четырьмя атомами углерода (Gr54). Другой тип модели графена, использованной здесь, включал в себя еще дополнительно восемнадцать атомов водорода, окружающих слой графена по его периметру (см. модель Gr54H/PVDF на рис. 3,а и 3,b), что, как известно, стабилизирует всю систему и обычно наблюдается в экспериментальных условиях.



**Рис. 3.** Модель слоя Gr54 с дополнительным набором из восемнадцати атомов водорода по периметра слоя графена (Gr54H): **a**) – z-проекция слоя Gr54H; **b**) – вид сбоку модель Gr54H/PVDF, показывающая взаимодействия атомов H в PVDF с Gr54H; **c**) – Gr54H/PVDF/Gr54H сэндвич-модель с двумя графеновыми слоями, обращенными к H- и F-сторонам PVDF.



**Рис. 4.** Gr54H/PVDF/Gr54H сэндвич-модель:  $\mathbf{a}$ ) – z проекция;  $\mathbf{b}$ ) – боковая проекция.

471

#### БЫСТРОВА и др.

Для сэндвич-модели Gr54H/PVDF/Gr54H более подробно рассматривались также взаимодействия между PVDF и слоями графена (рис. 3,с; 4,а и 4,b). Все модели были исследованы с использованием ранее разработанных подходов [23] и полученные таким образом пьезо-коэффициенты представлены в таблицах (табл. 1 и 2).

Далее была рассмотрена также и более сложная модель графенового слоя с 96 атомами углерода (далее Gr96), а также более сложные модели оксида графена на основе модели Gr96. Кроме того, нами использовались различные симметризированные модели GO на основе модели Gr96: одна с группами OH (рис. 5,а) и другая с группами COOH (рис. 5,b), которые были расположены аналогично симметрично и имели атомы водорода по всему периметру слоя графена.



Рис. 5. Модели слоя оксида графена: а) слой GO с группами OH; b) GO слой с группами COOH.

Эти модели были основаны на аналогичных моделях и подходах, которые были разработаны и использовались в предыдущих работах [43–45]. Модели были симметризированы для получения более точных систем в процессе оптимизации. Обратите внимание, что (как показано на рис. 5), модели GO на основе Gr96 включали атомы азота, поскольку GO обычно содержит атомы азота после того, как он был синтезирован в экспериментальных условиях.



**Рис. 6.** Модели PVDF/GO: **a**) – модель с H-стороной PVDF, обращенной к GO (BPVDF/GO (H-side модель)); **b**) – сэндвич-модель GO/PVDF/GO.

472

Эти атомы азота происходят от винилпиридиновой смолы (vinyl-pyridine resin), присутствующей среди исходных компонентов или, возможно, от сильного окислителя (такого, как HNO<sub>3</sub>), который часто требуется для практического синтеза GO [46, 47]. Таким образом, на этой основе было возможно построить несколько простых моделей для оксидной системы из PVDF и графена (рис. 6,а и 6,с; 7, 8) и вычислить их пьезоэлектрические коэффициенты с помощью тех же алгоритмов, которые использовались в [23].

В этой работе был рассчитан пьезоэлектрический коэффициент для чистого PVDF и было установлено, что его значение сравнимо с соответствующими данными, приведенными в других исследованиях (см. ссылки в [23]). Мы использовали здесь те же модели и параметры, которые использовались в [23] для исходной цепочки PVDF. Основные результаты данных расчетов приведены в (табл. 1).

На следующем этапе были построены различные модели композитов PVDF/G и PVDF/GO. В первом типе моделей H-side сторона с атомами водорода цепочки PVDF была ориентирована к слою графена или его оксида. Во втором типе модели F-side, сторона с атомами фтора цепочки PVDF была близка со слоем G или GO.



**Рис. 7.** Молекулярные модели композитных структур: **a**), **b**) – вид сбоку и сверху, соответственно, для модели PVDF12/Gr96N2O2H2, содержащей цепочку PVDF12, состоящую из двенадцати с половиной единиц  $C_2H_2F_2$ , и симметрично ориентированный слой оксида графена с группами OH, который обращен к H-стороне PVDF12; **c**), **d**) – вид сбоку и сверху, соответственно, для двухсторонней сэндвич-модели Gr96N2O2H2/PVDF12/Gr96N2O2H2, содержащей цепочку PVDF12, состоящую из 12.5 единиц  $C_2H_2F_2$ , расположенную между двумя симметрично ориентированными слоями оксида графена с OH группами; **e**) – вид сбоку чистой цепи PVDF12.

Эти два типа моделей имели примерно одинаковые пьезоэлектрические коэффициенты. Третий тип модели, двухсторонний сэндвич-тип модели, содержал G-слои или GO-слои с обеих сторон цепи PVDF, как показано на (рис. 4, 6–8).

Таблица	1.	Рассчитанные	значения	пьезо-коэффициента	$d_{33}$	для	модели	Gr54/PVDF
(1 ат. ед. ~	51	4 ГВ/м)						

Тип модели	N⁰	<i>Е</i> <sub>z</sub> , ат. ед.	<i>h</i> , Å	$U = E_z \times h,$ B	$\Delta h$ , Å	$d_{33} = \varepsilon \times (\Delta h/U),$ $\varepsilon = 10,  $ пм/В
PVDF: h1	1	0.010	0.8756	0.4369	-0.0168	-38.44
	2	0.005	0.8826	0.2268	-0.0099	-43.43
	3	0.002	0.8881	0.09135	-0.00379	-41.49
	4	0	0.8924	—	_	
$\overline{d}_{33}^{h1}$						-41.12
PVDF: h2	1	0.010	0.8708	0.4476	-0.0166	-36.79
	2	0.005	0.8765	0.2253	-0.0108	-47.98
	3	0.002	0.8832	0.09079	-0.0041	-45.16
	4	0	0.8873	_	_	
$\overline{d}_{33}^{h2}$						-43.31
$\overline{d}_{33}$	-					-42.215 -38.5 [23]
Gr54/PVDF H-side: h1	1	0.010	0.8737	0.4369	-0.00557	-12.75
	2	0.005	$0.8766 \\ 0.8766$	0.2192 0.2192	-0.00264 -0.00267	$-12.02 \\ -12.20$
	3	0.002	0.8781	0.09027	-0.0012	-13.29
	4	0.002	0.8793	-	-	13.27
$\overline{d}_{33}^{h1}$	<u> </u>					-12.503
Gr54/PVDF H-side: h2	1	0.010	0.8702	0.4351	-0.00552	-12.69
	2	0.005	0.8731	0.2183	-0.00261	-11.97
	2	0.005	0.8730	0.2183	-0.00264	-12.10
	3	0.002	0.8747	0.08992	-0.001	-11.12
	4	0	0.8757	—	—	
$\overline{d}_{33}^{h2}$						-11.73
$d_{33}$						-12.117
Gr54/PVDF F-side: h1	1	0.010	0.8788	0.4394	-0.00501	-11.396
			0.8788	0.4394	-0.00502	-11.429
	2	0.005	0.8806	0.2202	-0.00321	-14.59
			0.8813	0.2203	-0.00256	-11.62
	3	0.002	0.8827	0.090742	-0011	-12.23
	4	0	0.8838			
$\overline{d}_{33}^{h1}$	I	1		,		-12.395
Gr54/PVDF F-side: h2	1	0.010	0.8749 0.8750	04375 0.4375	-0.00490 -0.00488	$-11.207 \\ -11.153$
	2	0.005	0.8766	0.2192	-0.00319 -0.00249	-14.548 -11.37
	3	0.002	0.87879	0.090340	-0.00111	-12.176
	4	0	0.8798	0.070210	0.00111	12.170
$\overline{d}_{33}^{h2}$		Ŭ	010770	11		-12.12275
$\overline{d}_{33}$						-12.258



**Рис. 8.** Молекулярные модели более сложных композитных структур, в которых слои оксида графена GO с группами COOH вращаются в плоскости слоя относительно ориентации цепочки PVFD: **a**), **b**) – вид сбоку и сверху, соответственно, для модели PVDF12/Gr96NO (H-side), содержащей цепочку PVDF12 с 12.5 единицами  $C_2H_2F_2$ , и симметрично ориентированный слой GO с группами COOH, который обращен к H-стороне цепочки PVDF12; **c**), **d**) – вид сбоку и сверху соответственно для двухсторонней сэндвич–модели Gr96NO/PVDF12/Gr96NO, которая включает цепочку PVDF12, состоящую из 12.5 единиц  $C_2H_2F_2$ , расположенную между двумя симметрично ориентированными слоями GO с группами COOH, где слои GO вращаются на определенный угол в плоскости слоя относительно ориентации цепочки PVDF (rot1); **e**), **f**) –модель, аналогичная той, что используется в **c**) и **d**) и отличается тем, что слои GO повернуты на другой угол в плоскости их слоя относительно ориентации цепочки PVDF (rot2).

Были также рассмотрены две версии (rot1 и rot2) моделей на основе оксида графена, в которых слои GO были повернуты вокруг центра плоскости слоя в разной степени относительно ориентации цепочек PVDF.

Результаты наших исследований всех этих моделей представлены в (табл. 1,2 и 3). Мы использовали ту же стратегию оптимизации, что и в [23]: сначала определяли начальную оптимальную конфигурацию смоделированной композитной структуры (при этом расстояние между графеновым слоем – или слоем оксида графена – и цепочкой PVDF было приблизительно 4 Å) без внешнего приложенного электрического поля и определяли начальные оптимальные высоты (параметры h1 и h2 на рис. 1,а и 1,b) цепочек PVDF в ее центральной области.

После этого моделировали приложение электрического поля  $E_z$  в *z*-направлении (вдоль основного вектора поляризации PVDF – его компоненты  $P_z$ ) и искали оптимальную геометрическую конфигурацию под его действием. Затем мы сравнили новые оптимизированные значения основных параметров (*h*1 и *h*2, рис. 1, b и 1, c) с

начальными оптимизированными значениями этих параметров (для определения деформации цепочки:  $\Delta h 1 = h 1 - h 10$  и  $\Delta h 2 = h 2 - h 20$  (см. рис. 1,с).

**Таблица 2**. Рассчитанные значения пьезоэлектрических коэффициентов *d*<sub>33</sub> для моделей Gr54H/PVDF и Gr54H/PVDF/Gr54H (1 ат. ед. ~ 514 ГВ/м)

Тип модели	№	<i>Е</i> <sub>z</sub> , ат. ед.	h, Å	$U = E_z \times h, B$	$\Delta h$ , Å	$d_{33} = \varepsilon \times (\Delta h/U),$ for $\varepsilon = 10$ , IM/B	
Gr54H/PVDF H-side:h1	1	0.010	0.885414 0.885733	0.4551 0.45526	-0.00467 -0.00436	-10.27 -9.589	
	2	0.005	0.88736	0.22805	-0.00272	-11.945	
	3	0.002	0.88931	0.09142	-0.00078	-8.49	
	4	0	0.89009	—			
<u>-10.074</u>							
Gr54H/PVDF H-side: h2	1	0.010	0.88083 0.8812	0.45275 0.4529	-0.00428 -0.00391	-9.463 -8.64	
	2	0.005	0.88253	0.22681	-0.00259	-11.41	
	3	0.002	0.88437	0.09091	-0.00074	-8.184	
	4	0	0.885116	_	_		
$-\bar{d}_{33}^{h_2}$ -							
-9.7							
Gr54H/PVDF/Gr54H сэндвич, <i>h</i> 1	1	0.010	0.88242	0.45356	-0.007047	-15.54	
	2	0.005	0.88497	0.22744	-0.004494	-19.76	
	3	0.002	0.887728	0.09125	-0.00174	-19.07	
	4	0	0.889468	—	_		
	5	-0.005	0.893888	-0.2297	0.004976	-21.66	
-1							
Gr54H/PVDF/Gr54H-сэндвич, h2	1	0.010	0.87771	0.45114	-0.007030	-15.83	
	2	0.005	0.880262	0.22623	-0.004479	-19.80	
	3	0.002	0.883088	0.0908	-0.00165	-18.20	
	4	0	0.884741	-			
	5	-0.005	0.88952	-0.2286	0.005026	-21.98	
$\overline{d}_{33}^{h2}$						-18.9525	
$\overline{d}_{33}$						-18.98	
PVDF						-42.215 -38.5 [23]	

**Таблица 3**. Пьезоэлектрические коэффициенты  $d_{33}$ , рассчитанные для разных типов структур оксида графена с группами ОН и СООН и PVDF (в электрическом поле  $E_z \sim 514 \, \Gamma B/M$ , для сравнения приведены данные из работы [23])

N⁰	Тип структуры	<i>d</i> <sub>33</sub> , пм/В		
1	PVDF12/Gr54–H-side	-12.29		
2	PVDF12/Gr54–F-side	-12.16		
3	PVDF12/Gr96N2O2H2	-14.6		
4	PVDF12/Gr96NO	-13.5		
5	Gr96N2O2H2/PVDF12/Gr96N2O2H2	-29.8		
6	Gr96NO/PVDF12/Gr96NO (rot1)*	-22.8		
7	Gr96NO/PVDF12/Gr96NO (rot2)*	-14.5		
8	Gr96NO/PVDF12/Gr96NO	107		
	(среднее значение по случаям rot1 и rot2)	-18.7		
9	PVDF12 [23]	-38.5		

Были также вычислены значения напряжения  $U = E_z \times h$  и пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33} = \varepsilon \times (\Delta h/U)$  с использованием значения диэлектрической

проницаемости  $\varepsilon = 10$  (для простейшего случая, сопоставимого с другими данными) [23]. В простейшем случае использовалась модель Gr54 графенового слоя (состоящего из 54 атомов углерода, рис. 2,а) и рассмотрено его взаимодействия с цепью PVDF (рис. 2,b и 2,c).

Подробные результаты, полученные для пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$  в этом случае с различными значениями величины электрического поля  $E_z$  (как в [23]) представлены в таблице 1. Средние значения  $d_{33}$ , полученные для модели Gr54/PVDF, примерно в три раза ниже, чем для цепочки чистого PVDF.

Таким образом, наличие слоя графена снижает значение  $d_{33}$ , что также наблюдается в экспериментальных (PFM) измерениях. Предложенная модель идеализирована, но поведение  $d_{33}$ , полученное путем рассмотрения фундаментальных физических взаимодействий между графеновым слоем и цепью PVDF, является правильным.

В цепочке PVDF изначально имеются диполи. Электрически индуцированные диполи также присутствуют в слое графена. Поэтому графеновый слой влияет здесь на экранирование цепочки диполей PVDF от воздействия приложенного внешнего электрического поля. Детали, представленные в таблице 1, являются примерами результатов применения этого алгоритма расчета во всех общих случаях.

Процедура расчета и результаты для моделей Gr54H/PVDF и Gr54H/PVDF/Gr54H представлены в таблице 2. Значения, полученные для  $\langle d_{33} \rangle$  при использовании моделей прикрепления ПВДФ как со стороны водорода, так и со стороны фтора Gr54/PVDF, оказались приблизительно равны, поэтому дальнейшие вычисления были выполнены только для модели со стороны водорода.

Однако значение  $\langle d_{33} \rangle$  для сэндвич-модели примерно в два раза выше по абсолютной величине (см. табл. 2). Во всех случаях  $d_{33}$  и  $\langle d_{33} \rangle$  имели отрицательные значения в соответствии с результатами [23]. Далее мы обратим внимание на более сложные модели оксидов графена, которые ближе к экспериментально наблюдаемым системам.

Модели, основанные на Gr96 (с 96 атомами углерода), представлены на рисунке 5, а различные конфигурации Gr96 по отношению к цепочке PVDF, которые мы рассмотрели и исследовали, представлены на рисунках 6, 7 и 8. Чтобы приблизить нашу модель к экспериментально наблюдаемой структуре GO, мы также заменили 2 атома углерода атомами азота в симметричных положениях в слое GO (аналогичный слой, легированный азотом GO, представлен в [46, 47]), и мы рассмотрели эффекты вращения слоя (или слоев) ГО относительно центра плоскости слоя в разной степени относительно ориентации цепей PVDF (см. рис. 8).

Средние значения пьезоэлектрических коэффициентов  $\langle d_{33} \rangle$  для рассмотренных моделей представлены в таблице 3, где значения  $d_{33}$  и  $\langle d_{33} \rangle$  были получены с использованием метода, представленного в таблицах 1 и 2 и описанного в [23]. Для модели с PVDF12 (здесь мы подчеркиваем явно применение модели из 12.5 единиц  $C_2H_2F_2$ ) и одним слоем оксида графена с ОН-группами (см. рис. 5а; 7,а и 7,б) обнаружено, что  $\langle d_{33} \rangle$  в три раза меньше (–14.6 пм/В), чем для чистого PVDF (–38.5 пм/В, из [23]).

Важно отметить, что знак  $d_{33}$  отрицателен во всех рассмотренных здесь случаях. Значение  $\langle d_{33} \rangle$  для структуры с двумя слоями сэндвича из оксида графена PVDF12 (рис. 5,b; 7,d и 7,c) составляет –29.8 пм/В, что является промежуточной величиной между значением для модели с одним слоем и GO, и для чистого PVDF. Это значение было рассчитано для простейшей структуры и ориентации оксида графена. Когда изменяется состав оксида графена или его ориентация по отношению к ориентации цепи PVDF, пьезоэлектрический коэффициент также изменяется, но основная тенденция остается неизменной (это основная тенденция – такое же уменьшение  $d_{33}$  в сравнении с начальным состоянием). Например, на рисунке 8 показаны модели, которые включают несколько слоев GO с группами COOH (Gr96N2O2H2COOH2, который мы сокращаем здесь до аббревиатуры Gr96NO), где слои GO вращаются (в плоскости слоя) в разной степени относительно центра слоя GO по отношению к ориентации PVDF (рис. 5,b; 6,а и 6,b).

Еще одно интересное наблюдение заключается в том, что степень поворота слоя оксида графена влияет на значение пьезоэлектрического коэффициента; данные для двух моделей с вращающимися слоями GO (rot1 и rot2, в которых GO-слои повернуты в разной степени) показаны в таблице 3. Эта таблица содержит основные данные, полученные в этой работе. Очевидно, что следует также провести еще более подробные исследования, посвященные различным взаимным ориентациям, различным количеством слоев и изменениям порядка слоев GO и PVDF.

На рисунке 9 приведены теоретические и экспериментальные (из [41]) зависимости пьезоэлектрического коэффициента от концентрации графена или оксида графена в композите после поляризации. Полученные нами результаты с нашими расчетами достаточно хорошо коррелируют здесь качественно с соответствующими экспериментальными значениями – то есть они показывают такой же общий тренд, что и в эксперименте



**Рис. 9.** Концентрационные зависимости пьезоэлектрического коэффициента после поляризации композита. Для теоретических данных: 1 – голубые пунктирные линии соответствуют модели GO, на основе слоя графена с 96 атомами углерода Gr96 и с группами СООН, 2 – данные фиолетовой пунктирной линии – для моделей GO на основе Gr96 и с группами OH в слоях GO, 3 – зеленые пунктирные линии – для простейшей модели графена из 54 атомов углерода Gr54 и без оксигенации. Данные представленного здесь значения  $d_{33}$  приводятся только в абсолютных величинах, без отрицательного знака.

При 1 % GO, похоже, что цепочки PVDF взаимодействуют только со слоями GO на одной стороне цепи, что соответствует нашей «не-сэндвич-модели», в которой PVDF взаимодействует только с GO на одной стороны цепи. Это уменьшает пьезоэлектрический коэффициент. По мере того как концентрация GO увеличивается более чем на 1 %, в композите начинают складываться сэндвич-кластеры; эти кластеры, скорее всего, похожи на описанную выше сэндвич-модель. Экспериментально показано, что введение GO в PVDF оказывает меньшее влияние на пьезоэлектрический теоретических коэффициент, чем ожидалось ИЗ наших результатов, из-за статистической дезориентации слоев GO и PVDF и переменных толщин отдельных слоев оксида графена и PVDF.

Молекулярный порядок имеет даже влияние и при низких концентрациях как графена, так и оксида графена, но уже для 2 % оксида графена вероятность образования сэндвич-структуры более значительна. Молекулярный порядок может иметь еще больший эффект для контролируемых гетероструктур.

Наблюдения на границах зерен графена предполагают, что частичное усиление пьезосигнала может быть связано здесь с наличием трехслойных систем. Когда графен смешивается с другим компонентом, наибоеле вероятным результатом является образование крупных графеновых частиц – очень сложно в эксперименте получить однослойный графен; многослойный графен гораздо более распространен. Поэтому композиты на основе графена имеют тенденцию содержать двойные слои графена или системы, в которых графен зажат между двумя зернами PVDF. Тем не менее, края графенового зерна зазубрены, что приводит к возможности формирования слоев GO/PVDF/GO и PVDF/GO/PVDF вокруг края такого зерна.

Таким образом, на границах графеновых зерен мы наблюдаем усиление пьезосигнала, что также подтверждается результатами нашего моделирования.

Другим комплектом важных результатов, полученных из нашего молекулярного моделирования различных нанокомпозитов G/PVDF и GO/PVDF, – являются расчетные данные поляризации для смоделированных систем, которые представлены в таблице 4.

N⁰	Типы моделей	<i>D~D</i> <sub>z</sub> , Лебай	Объем <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Поляризация $P$ , $K_{\Pi/M^2}$
1	PVDF12	25.15	502 071	0.1671
1	1 101 12	23.13	1029.69	0.09229
2	Gr54/PVDF	28.5	501.965*	0.18932*
2	C=54U/RVDE	26.2	1064.04	0.08213
3	GI34H/PVDF	20.2	502.67	0.17406
4	Gr54H/PVDE/Gr54H	26.42	1626.85	0.064211
-			502.103	0.17565
5	PVDF12/Gr96N2O2H2	27.10	1462.54	0.061806
5	1 VDI 12/01/01/202112	27.10	502.71	0.17981
6	Gr96N2O2H2/PVDF12/Gr96N2O2H2	27 34	2424.64	0.037611
0	G1901(202112/1 VD1 12/G1901(202112	27.54	502.06	0.18164
7	PVDF12/Gr96NO	27.24	1510.65	0.060148
<i>,</i>		27.21	502.071	0.180972
8	PVDF12/Gr96NO_rot2	27.72	1509.66	0.061247
0		27.72	502.084	0.183416
9	Gr96NO/PVDF12/Gr96NO_rot2	29.56	2517.42	0.039167
		27.50	502.84	0.196085
10	PVDF12/Gr96NO_rot1	26 32	1509.21	0.062591
10		20.52	502.071	0.18815
11	Gr96NO/PVDF12/Gr96NO rot1	26.73	2516.80	0.035426
		20.75	502.071	0.17558
	Средние значения:	27.1	502.25	
12	PVDF			0.182
	PVDF12/Gr54–H-side			0.0872
	Gr54H/PVDF/Gr54H			0.0642105
	PVDF12/Gr96–H-side			0.062
	Gr96H/PVDF/Gr96H			0.0374

Таблица 4. Поляризация для различных моделей композитов G/GO/PVDF

\*Данные во 2-ой строке в некоторых клетках таблицы соответствуют чистой PVDF.

Вычисленные здесь данные по значениям величины поляризации показывают, что средние значения для цепей PVDF внутри композитов на основе G и GO приблизительно такие же, как для чистой цепи PVDF: средний дипольный момент всегда направлен вдоль оси OZ, перпендикулярной к скелету цепи, и среднее значение общего дипольного момента  $D \sim \langle D \rangle$  оказывается близким к значению компоненты поляризации, направленной по оси OZ, основного направления суммарного дипольного момента всей цепочки PVDF, то есть пропорционально  $\langle D_z \rangle$  и равно примерно 27.1 D, что лишь немного превышает значение 25,2 D для чистой цепи PVDF. При этом

средний объем цепочки PVDF (V) в композиции составляет ~ 502.25 Å<sup>3</sup>, что очень близко к значению (V ~ 502.07 Å<sup>3</sup>) для чистой цепи PVDF.

Соответствующая величина поляризации *P*, рассчитанная с учетом коэффициентап перевода единиц из единиц Дебаев (Debye) в СИ, и расчете поляризации как формуле дипольного момента единицы объема, по известной [1-3]: P = 3.33556255 D/V (в Кл/м<sup>2</sup>), в среднем составляет  $P \sim P > \sim 0.182$  Кл/м<sup>2</sup>, что немного превышает значение поляризации для чистой молекулярной цепочки PVDF (P ~ 0.167 C/м<sup>2</sup>). Тем не менее, – это означает, что дипольный момент и поляризация цепи PVDF незначительно увеличиваются при наличии слоев графена G или оксида графена GO. Интересно, однако, что полные значения поляризации для композитов, повидимому, уменьшаются в пределах суммарного объема: Р среднее значение  $\sim <P > \sim 0.0872$  Кл/м<sup>2</sup> для простых односторонних моделей на основе Gr54 и Gr54H, но это значение поляризации несколько изменяется до величины <P>~ 0.0642 Кл/м<sup>2</sup> только для двухсторонней сэндвич-модели на основе Gr54H.

Несомненно, эти вопросы требуют еще своего дальнейшего детального исследования, поскольку ожидается, что введение графена и оксида графена может приводить как к изменениям самой поляризации, так и величины диэлектрической проницаемости [19, 33, 40], что крайне важно для развития многих новых практических применений таких нанокомпозитов на основе полимерных сегнетоэлектриков и графеновых (или оксид-графеновых) слоев.

Эти значения поляризации составляют лишь приблизительно половину и одну треть значения, полученного для чистой цепи PVDF, соответственно. Для более сложных моделей, основанных на Gr96, поляризация уменьшается до  $\langle P \rangle \sim 0.062 \text{ Кл/m}^2$  для односторонних моделей и  $\langle P \rangle \sim 0.0374 \text{ Кл/m}^2$  для сэндвич-моделей; эти величины составляют приблизительно одну треть и одну пятую значение для чистой цепи PVDF, соответственно.

Таким образом, оказывается, что полная поляризация нанокомпозита уменьшается с увеличением концентрации ГО. Однако эти данные требуют дальнейшего изучения для корреляции их с вычисленными и измеренными данными пьезоэлектрического коэффициента, рассмотренными выше. Один из возможных подходов может заключаться в учете влияния восстановленной компоненты GO.

Другое направление исследований включает в себя изготовление ультратонких пленок PVDF или P(VDF–TrFE) методом Ленгмюра–Блоджетта [3, 15–17, 21–24], нанесенных непосредственно на слой графена или оксида графена (или восстановленного оксида графена) для получения высокоупорядоченных многослойных сегнетоэлектрических композитов с высокими диэлектрическими, поляризационными и пьезо-ответными свойствами.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были построены и численно исследованы компьютерные молекулярные модели различных структур композитов на основе полимерного сегнетоэлектрика и слоев графена/оксида графена. В процессе моделирования для получения наиболее достоверных результатов были оптимизированы их структуры с использованием различных методов из пакета HyperChem [44] и разработанного алгоритма расчета пьезоэлектрических коэффициентов из работы [23].

Было обнаружено, что результаты молекулярного моделирования дополняют экспериментальные измерения, где сегнетоэлектрические пленки P(VDF–TrFE)/GO, полученные методом спинового покрытия (spin-coating technique) [50], были затем исследованы методом PFM. Анализ поведения переключения пленок, полученных при распределении локального сигнала пьезо-отклика после поляризации, по сравнению с компьютерным молекулярным моделированием для нескольких молекулярных систем

на основе PVDF (что аналогично по поляризационным свойствам и поведению сополимерным системам P (VDF-TrFE) при комнатных температурах) и графена или оксида графена, позволяет заключить, что в композитах могут быть реализованы два основных типа организации упорядоченных наноструктур. Первый это двухкомпонентная модель PVDF/GO, состоящая из полимера PVDF и оксида графена, которая может быть определена как односторонняя связанная PVDF-цепочка с графеновым или GO-слоем, ориентированная к слою графена или его оксида либо стороной с атомами фтора (F-side), либо стороной с атомами водорода (H-side)). Второй тип – трехкомпонентная модель (или модель сэндвич-композита), состоящая из двух слоев графена/оксида графена и слоя (цепочки) полимерного сегнетоэлектрика PVDF расположенного между ними. Установлено, что структуры из двух компонентов приводят к формированию композита со сниженным значением  $d_{33}$ , тогда как сэндвичструктура способствует увеличению величины пьезоэлектрического ответа (в абсолютных значениях). Смешанное и статистическое распределение этих двух возможных типов упорядочения структур в моделях PVDF/GO и соответствующих экспериментальных сегнетоэлектрических пленках P(VDF-TrFE)/GO с небольшой (~1-2 %) концентрацией GO может быть причиной аномалий сегнетоэлектриков, наблюдаемых для этих композитов. что И подтверждается проведенным моделированием.

Рассчитанные значения пьезоэлектрических коэффициентов *d*<sub>33</sub> для разработанных моделей PVDF–G/GO соответствуют наблюдаемым значениям и экспериментальному поведению пьезоэлектрического ответа при изменениях концентрации компонентов GO и находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными и расчетными данными [50]. Результаты моделирования анализировались в [51]. Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизмов пьезоэлектричества в новых композитных наноматериалах и дают перспективы для создания и применения сегнетоэлектрических полимеров графен/графен-оксидных композитных наноматериалов.

Следует отметить здесь также такую важную особенность использованных композитных пленок экспериментальных образцов, что они изготавливались методом центрифугирования с применением метода спинового покрытия [52–54]. Это хорошо известная техника, она широко применяется, в том числе, для создания пленок из сегнетоэлектрических полимеров, которые в этом случае изготавливаются из растворов путем равномерного растекания по поверхности быстровращающейся подложки (solvent spin coating) [15, 16]. При этом известно, что такие пленки состоят из поликристаллов, внедренных в аморфную фазу [15]. То есть в этом случае получается довольно неоднородная система. В лучших образцах таких пленок объем кристаллической фазы не превышает 85 % [15, 55]. В различных работах эти пленки исследовались, подвергаясь механическому и электрическому текстурированию, и микрокристаллы в них были не полностью ориентированы [15, 56]. Физические свойства таких спининговых пленок сильно зависят от степени их кристалличности [15] и меняются при изменении температуры, так как меняется соотношение аморфной и кристаллической фазы. Например, в пленках PVDF и сополимеров исследовались пьезо- и пироэлектрические эффекты [57]. Однако их механизмы так и остались до конца невыясненными из-за разного вклада кристаллической и аморфной фаз [58].

В настоящее время установлено, что высококачественные тонкие пленки сегнетоэлектрика PVDF и P(VDF-TrFE) можно приготовить методом Ленгмюра-Блоджетт [15, 16, 21], в частности, таким его вариантом, как горизонтальный метод Ленгмюра-Шеффера в условиях прецизионного контроля наноструктуры [59–70]. В дальнейшем именно таким методом и планируется создание высококачественных наноструктур композитов на основе PVDF, P(VDF-TrFE) наносимых на слои графена

#### БЫСТРОВА и др.

или оксида графена как на подложку. В итоге будут получены наноструктурированные композиты с высокой упорядоченностью и однородностью их структур, что позволит значительно улучшить свойства таких композитов по сравнению с созданными в настоящее время спининговыми композитными пленками.

Авторы приносят свои благодарности за поддержку данной работы Российскому научному фонду (грант 16-19-10112) и Portuguese Foundation for Science and Technology (проект UID/EMS/00481/2013). Проф. Х. Менг выносит также свою благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 16-51-53017) и National Natural Science Foundation of China (проект: "The study on the new type infrared detector based on ferroelectric tunnel junction"). Парамонова Е.В. выносит благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 16-51-53017), Быстрова А.В. – Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 15-01-04924).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bystrov V.S., Bdikin I., Heredia A., Pullar R.C., Mishina E., Sigov A., Kholkin A.L. Piezoelectricity and Ferroelectricity in biomaterials: from proteins to self-assembled peptide nanotubes. In: *Piezoelectric Nanomaterials for Biomedical Applications*. Eds. Ciofani G., Menciassi A. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. P. 187–211.
- Bystrov V.S., Seyedhosseini E., Kopyl S., Bdikin I.K., Kholkin A.L. Piezoelectricity and ferroelectricity in biomaterials: Molecular modeling and piezoresponse force microscopy measurements. J. Appl. Phys. 2014. V. 116. № 6. P. 066803. doi: 10.1063/1.4891443
- 3. Bystrov V.S. Computer Simulation Nanostructures: Bioferroelectric Peptide Nanotubes. Saarbrucken: LAP Lambert Academic Press, 2016. 117 p. ISBN 978-3-659-92397-5
- Goncalves G., Marques P.A.A.P., Barros-Timmons A., Bdikin I., Singh M.K., Emami N., Gracio J. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 9927–9934.
- 5. Kim D., Kim D.W., Lim H.-K., Jeon J., Kim H., Jung H.-T., Lee H. Inhibited phase behavior of gas hydrates in graphene oxide: influences of surface and geometric constraints. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 22717.
- Tayi A.S., Shveyd A.K., Sue A.C.H., Szarko J.M., Rolczynski B.S., Cao D., Kennedy T.J., Sarjeant A.A., Stern C.L., Paxton W.F., Wu W., Dey S.K., Fahrenbach A.C., Guest J.R., Mohseni H., Chen L.X., Wang K.L., Stoddart J.F., Stupp S.I. Room–temperature ferroelectricity in supramolecular networks of charge-transfer complexes. *Nature*. 2012. V. 488. P. 485–489.
- Zhang G., Li Q., Gu H., Jiang S., Han K., Gadinski M.R., Haque M.A., Zhang Q., Wang Q. Ferroelectric Polymer Nanocomposites for Room–Temperature Electrocaloric Refrigeration. *Advanced materials*. 2015. V. 27. P. 1450–1454.
- 8. Chen S., Zeng X.C. Design of Ferroelectric Organic Molecular Crystals with Ultrahigh Polarization. *Journal of the American Chemical Society*. 2014. V. 136. P. 6428–6436.
- Heredia A., Meunier V., Bdikin I.K., Gracio J., Balke N., Jesse S., Tselev A., Agarwal P.K., Sumpter B.G., Kalinin S.V., Kholkin A.L. Nanoscale Ferroelectricity in Crystalline γ–Glycine. *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22. P. 2996–3003.
- 10. Kholkin A., Amdursky N., Bdikin I., Gazit E., Rosenman G. Strong Piezoelectricity in Bioinspired Peptide Nanotubes. *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 610–614.
- Bystrov V.S., Paramonova E., Bdikin I., Kopyl S., Heredia A., Pullar R.C., Kholkin A.L. BioFerroelectricity: Diphenylalanine Peptide Nanotubes Computational Modeling and Ferroelectric Properties at the Nanoscale. *Ferroelectrics*. 2012. V. 440. № 1. P. 3–24.

- 12. Hereida A., Bdikin I., Kopyl S., Mishina E., Semin S., Sigov A., German K., Bystrov V., Gracio J., Kholkin A.L. Temperature–driven phase transformation in self-assembled diphenylalanine peptide nanotubes. *J. Phys. D: Appl. Phys: Fast Track Communication.* 2013. V. 43. P. 462001.
- 13. Bystrov V.S., Seyedhosseini E., Bdikin I., Kopyl S., Neumayer S.M., Coutinho J., Kholkin A.L. BioFerroelectricity: Glycine and Thymine nanostructures computational modeling and ferroelectric properties at the nanoscale. *Ferroelectrics*. 2015. V. 475. № 1. P. 107–126.
- Bystrov V.S., Seyedhosseini E., Bdikin I.K., Kopyl S., Kholkin A.L., Vasilev S.G., Zelenovskiy P.S., Vasileva D.S. Shur V.Y. Glycine nanostructures and domains in betaglycine: Computational modeling and PFM observations. *Ferroelectrics*. 2016. V. 496. P. 28–45.
- 15. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С. Двумерные сегнетоэлектрики. Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
- 16. Fridkin V., Ducharme S. *Ferroelectricity at the Nanoscale. Basics and Applications.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- Bystrov V.S., Paramonova E.V., Dekhtyar Yu., Pullar R.C., Katashev A., Polyaka N., Bystrova A.V., Sapronova A.V., Fridkin V.M., Kliem H., Kholkin A.L. Polarizarion of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) thin films revealed by emission spectroscopy with computational simulation during phase transition. J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 104113.
- Bae S.-H., Kahya O., Sharma B.K., Kwon J., Cho H.J., Özyilmaz B., Ahn J.-H. Graphene–P(VDF–TrFE) Multilayer Film for Flexible Applications. *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 3130–3138.
- 19. Md Ataur R., Byung-Chul L., Duy-Thach P., Gwiy-Sang C. Fabrication and characterization of highly efficient flexible energy harvesters using PVDF–graphene nanocomposites. *Smart Materials and Structures*. 2013. V. 22. P. 085017.
- Sencadas V., Ribeiro C., Bdikin I.K., Kholkin A.L., Lanceros-Mendez S. Local piezoelectric response of single poly(vinylidene fluoride) electrospun fibers. *Physica Status Solidi* (a). 2012. V. 209. P. 2605–2609.
- 21. Bystrov V.S., Bdikin I.K., Kiselev D.A., Yudin S.G., Fridkin V.M., Kholkin A.L. Nanoscale polarization pattering of ferroelectric Langmuir-Blodgett P(VDF–TrFE) films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 4571–4577.
- 22. Bystrov V.S., Bystrova N.K., Paramonova E.V., Vizdrik G., Sapronova A.V., Kuehn M., Kliem H., Kholkin A.L. First principle calculations of molecular polarization switching in P(VDF–TrFE) ferroelectric thin Langmuir–Bliodgett films. *J. Phys: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 456210.
- 23. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Bikin I.K., Bystrova A.V., Pullar R.C., Kholkin A.L. Molecular modeling of the piezoelectric effect in the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride) (PVDF). *J. Mol. Model.* 2013. V. 19. P. 3591–3602.
- 24. Bystrov V.S. Molecular modeling and molecular dynamics simulation of the polarization switching phenomena in the ferroelectric polymers PVDF at the nanoscale. *Physica B.* 2014. V. 432. P. 21–25.
- 25. Geim A.K. Graphene: Status and Prospects. Science. 2009. V. 324. P. 1530–1534.
- 26. Wang Z., Yu H., Xia J., Zhang F., Li F., Xia Y., Li Y. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes. *Desalination*. 2012. V. 299. P. 50–54.
- 27. Zhao C., Xu X., Chen J., Yang F. Optimization of preparation conditions of poly(vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design. *Desalination*. 2014. V. 334. P. 17–22.

- Zhao C., Xu X., Chen J., Wang G., Yang F. Highly effective antifouling performance of PVDF/graphene oxide composite membrane in membrane bioreactor (MBR) system. *Desalination*. 2014. V. 340. P. 59–66.
- Chang X., Wang Z., Quan S., Xu Y., Jiang Z., Shao L. Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrodione (PVP) on poly(vinylylidenefluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance. *Applied Surface Science*. 2014. V. 316. P. 537–548.
- 30. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009. V. 81. P. 109–162.
- Layek R.K., Samanta S., Chatterjee D.P., Nandi A.K. Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)–functionalized graphene/poly(vinylidine fluoride) nanocomposites: Piezoelectric β polymorph formation. *Polymer*. 2010. V. 51. P. 5846–5856.
- 32. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. P. 1350–1375.
- 33. Ataur Rahman M., Chung G.-S. Synthesis of PVDF–graphene nanocomposites and their properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 581. P. 724–730.
- 34. Adohi B.J.P., Laur V., Haidar B., Brosseau C. Measurement of the microwave effective permittivity in tensile–strained polyvinylidene difluoride trifluoroethylene filled with graphene. *Applied Physics Letters*. 2014. V. 104. P. 082902.
- 35. Jiang Z.Y., Zheng G.P., Han Z., Liu Y.Z., Yang J.H. Enhanced ferroelectric and pyroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) with addition of graphene oxides. *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 115. P. 204101.
- 36. Shang J., Zhang Y., Yua L., Shen B., Lv F., Chu P.K. Fabrication and dielectric properties of oriented polyvinylidene fluoride nanocomposites incorporated with graphene nanosheets. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 134. P. 867–874.
- Lv C., Xue Q., Xia D., Ma M., Xie J., Chen H. Effect of Chemisorption on the Interfacial Bonding Characteristics of Graphene–Polymer Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. P. 6588–6594.
- 38. Ding N., Chen X., Wu C.–M.L., Lu X. Computational Investigation on the Effect of Graphene Oxide Sheets as Nanofillers in Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. V. 116. P. 22532–22538.
- 39. Lee J.-H., Lee K.Y., Gupta M.K., Kim T.Y., Lee D.-Y., Oh J., Ryu C., Yoo W.J., Kang C.-Y., Yoon S.-J., Yoo J.-B., Kim S.-W. Highly stretchable piezoelectric– pyroelectric hybrid nanogenerator. *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 5. P. 765–769.
- 40. An N., Liu S., Fang C., Yu R., Zhou X., Cheng Y. Preparation and properties of β-phase graphene oxide/PVDF composite films. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. P. 41577.
- Goncalves G., Marques P.A.A.P., Granadeiro C.M., Nogueira H.I.S., Singh M.K., Grácio J. Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth. *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21. P. 4796–4802.
- 42. Balke N., Bdikin I., Kalinin S.V., Kholkin A.L. Electromechanical Imaging and Spectroscopy of Ferroelectric and Piezoelectric Materials: State of the Art and Prospects for the Future. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. V. 92. P. 1629–1647.
- 43. Jin Y., Lu X., Zhang J., Kan Y., Bo H., Huang F., Xu T., Du Y., Xiao S., Zhu J. Studying the Polarization Switching in Polycrystalline BiFeO3 Films by 2D Piezoresponse Force Microscopy. *Scientific reports.* 2015. V. 5. P. 12237.
- 44. *HyperChem. Tools for Molecular Modeling*. Gainesville: Hypercube Inc. 2007. URL: <u>http://www.hyper.com/?tabid=360</u> (accessed 17 November 2017).

- 45. Yoshizawa K., Okahara K., Sato T., Tanaka K., Yamabe T. Molecular orbital study of pyrolitic carbons based on small cluster model. *Carbon*. 1994. V. 32. № 8. P. 1517–1522.
- 46. Burian A., Ratuszna A., Dore J. Radial distribution function analysis of the structure of activated carbons. *Carbon*. 1998. V. 36. P. 1613–1621.
- 47. Matthews M.J., Dresselhaus M.S., Endo M., Sasabe Y., Takahashi T., Takeuchi K. Characterization of polyparaphenylene (PPP)–based carbons. *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. P. 3099–3109.
- Wei Q., Tong X., Zhang G., Qiao J., Gong Q., Sun S. Nitrogen–Doped Carbon Nanotube and 4-27 Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts*. 2015. V. 5. P. 1574–1602.
- 49. Loh K.P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chemistry*. 2010. V. 2. P. 1015–1024
- Silibin M., Bystrov V.S., Karpinsky D., Nasani N., Goncalves G., Gavrilin I.M., Solnyshkin A.V, Marques P.A.A.P., Singh B., Bdikin I. Local mechanical and electromechanical properties of the P(VDF-TrFE)-graphene oxide thin films. *Applied Surface Science*. 2017. V. 421. Part A. P. 42-51. doi: <u>10.1016/j.apsusc.2017.01.291</u>
- Bystrov V.S., Bdikin I., Silibin M.V., Karpinsky D., Kopyl S, Paramonova E.V., Goncalves G. Molecular modeling of the piezoelectric properties of ferroelectric composites containing polyvinylidene fluoride (PVDF) and either graphene or graphene oxide. J. Mol. Mod. 2017. V. 23. P. 128. doi: <u>10.1007/s00894-017-3291-2</u>
- 52. Scriven L.E. Physics and applications of dip coating and spin coating. MRS Proceedings. 1988. V. 121.
- 53. Schubert D.W., Dunkel T. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*. 2003. V. 7. P. 314.
- 54. Hanaor D.A.H., Triani G., Sorrell C.C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2011. V. 205. No. 12. P. 3658–3664.
- 55. Fernandez M.V., Suzuki A., Chiba A. Study of annealing effects on the structure of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers using WAXS and SAXS. *Macromolecules*. 1987. V. 20. P. 180.
- 56. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*. 1989. V. 18. P. 143.
- 57. Bergman J.G., McFee J.H., Crane G.R. Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride films. *Appl. Phys. Lett.* 1971. V. 18. P. 203. doi: <u>https://doi.org/10.1063/1.1653624</u>
- Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H., Fukada E. Calculation of elastic and piezoelectric constants of polymer crystals by a point charge model: Application to Poly(vinylidene fluoride) form I. *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 691. doi: <u>10.1021/ma60075a040</u>
- 59. Palto S. Blinov L., Bune A., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. Ferroelectric Langmuir-Blodgett films. *Ferroelectrics Lett.* 1995. V. 19. P. 65.
- 60. Ducharme S., Bune A., Fridkin V., Blinov L., Palto S., Petukhova N., Yudin S. Ultrathin ferroelectric polymer films. *Ferroelectrics*. 1997. V. 202. P. 29.
- Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., Zlatkin A. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature*. 1998. V. 391. doi: <u>10.1038/36069</u>
- 62. Kliem H., Tardos-Morgane R.J. Extrinsic versus intrinsic ferroelectric switching: experimental investigations using ultra-thin PVDF Langmuir–Blodgett films. *Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 1860–1868. doi: 10.1088/0022-3727/38/12/00

#### БЫСТРОВА и др.

- 63. Tolstousov A., Gaynutdinov R.V., Tadros-Morgane R., Yudin S.G., Tolstikhina A.L., Kliem H., Ducharme S., Fridkin V.M. Ferroelectric Properties of Langmuir-Blodgett Copolymer Films at the Nanoscale. *Ferroelectrics*. 2007. V. 354. P. 99–110.
- 64. Rodrigeuz B.J., Jesse S., Kalinin S., Kim J., Ducharme S., Fridkin V.M. Nanoscale polarization manipulation and imaging of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films. *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. Article No. 122904. doi: 10.1063/1.2715102
- Gaynutdinov R.V., Mitko S., Yudin S.G., Fridkin V.M., Ducharme S. Polarization switching at the nanoscale in ferroelectric copolymer thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 142904. doi: <u>10.1063/1.3646906</u>
- Gaynutdinov R., Yudin S., Ducharme S., Fridkin V. Homogeneous switching in ultrathin ferroelectric films. J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. Article No. 015902. doi: 10.1088/0953-8984/24/1/015902
- 67. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. New York: Springer, 2010.
- Vizdrik G., Ducharme S., Fridkin V.M., Yudin S.G. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. Article No. 094113. doi: <u>10.1103/PhysRevB.68.094113</u>
- Bune A.V., Zhu C., Ducharme S., Blinov L.M., Fridkin V.M., Palto S.P., Petukhova N.G., Yudin S.G. Piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films. J. Appl. Phys. 1999. V. 85. No. 11. P. 7869–7873. doi: <u>10.1063/1.37059</u>
- Gaynutdinov R.V., Lysova O.A., Yudin S.G., Tolstikhina A.L., Kholkin A.L., Fridkin V.M., Ducharme S. Polarization switching kinetics of ferroelectric nanomesas of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer. *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 023303. doi: <u>10.1063/1.3176213</u>

Рукопись поступила в редакцию 20.11.2017. Дата опубликования 08.12.2017.