

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ДАВЛЕНИЯ

**SENSITIVITY OF HIGH-CONCENTRATION CELLULOSE CONTAINING
FERROELECTRIC NANOCOMPOSITES TO PRESSURE**

Хоай Тхьонг Нгуен, кандидат физико-математических наук, преподаватель, научный сотрудник электротехнического факультета, Промышленный университет Хошимина, г. Хошимин, Вьетнам

Hoai Thuong Nguyen, PhD in Physics and Mathematics, Lecturer, Researcher at the Faculty of Electrical Engineering Technology, Industrial University of Ho Chi Minh City, Ho Chi Minh City, Vietnam

Аннотация. Результаты исследований сегнетоэлектрических нанокomпозитов, содержащих целлюлозу и водородносвязанные сегнетоэлектрики, показали, что для образцов с относительно высоким содержанием целлюлозы электрофизические параметры материала, такие как температура фазового перехода, электропроводность и поляризация, оказываются весьма чувствительными к механическому давлению при низких температурах. Данные результаты свидетельствуют о потенциальных возможностях применения этих материалов в качестве датчиков давления. Однако остаётся ряд проблем, которые необходимо решить, включая долговременную стабильность материала и наличие или отсутствие линейной зависимости электрических параметров от механического напряжения.

Ключевые слова: целлюлоза, сегнетоэлектрики с водородными связями, фазовый переход, чувствительность, механическое давление.

Abstract. The results on cellulose-containing hydrogen-bonded ferroelectric nanocomposites indicated that for samples with a relatively high cellulose content, the electrophysical parameters of the material, such as phase transition temperature, electrical conductivity, and polarization, are highly sensitive to mechanical pressure under low-temperature conditions. These findings suggest potential applications in pressure sensors, although several challenges must be addressed, including the long-term stability of the material and whether there is a linear dependence of electrical parameters on the material's stress.

Keywords: cellulose, hydrogen-bonded ferroelectrics, phase transition, sensitivity, mechanical pressure.

В электронике целлюлозные наноматериалы, такие как наноцеллюлоза, находят применение в качестве диэлектрических подложек, гибких электродов и компонентов биоразлагаемых электронных устройств. Они обладают высокой механической прочностью, легкостью и прозрачностью, а также хорошей термостойкостью. В сочетании с проводящими наночастицами или полимерами целлюлоза может использоваться для создания гибких дисплеев, сенсоров и портативной электроники [1].

В последние годы наблюдается значительный интерес к сегнетоэлектрическим композитам с включением целлюлозы [2, 3]. Одним из наиболее выдающихся исследований является работа [2], в которой авторы разработали высокоэффективные электронные бумаги, применяемые в трибоэлектрических наногенераторах. Другая группа исследователей успешно создала экологически безопасные пьезоэлектрические сенсоры путем внедрения молекулярных сегнетоэлектриков в бактериальную целлюлозу [3]. Остальные публикации представляют собой фундаментальные исследования по использованию целлюлозы для регулирования свойств сегнетоэлектриков, демонстрируя, что в ряде случаев введение целлюлозы способствовало увеличению температуры фазового перехода [4].

Согласно результатам нашего исследования, свойства сегнетоэлектрических нанокомпозитов, содержащих целлюлозу, в значительной степени зависят от ее концентрации. В частности, при высоком содержании целлюлозы (более 20 % от общей массы) и при достаточно низких температурах электрические параметры сегнетоэлектриков с водородными связями оказываются весьма чувствительными к сжимающему давлению.

Рассмотрим следующий частный случай нанокомпозитных материалов, содержащих трис-саркозин-кальция хлорид и наноцеллюлозу. На рисунке 1 представлена зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры (T) при различных значениях приложенного сжимающего давления (0,1 ГПа, 0,3 ГПа, 0,5 ГПа, 0,7 ГПа). Экспериментальные данные демонстрируют наличие выраженного пика диэлектрической проницаемости, соответствующего фазовому переходу сегнетоэлектрического материала. При увеличении давления наблюдается постепенное смещение температуры фазового перехода (T_c) в область более высоких значений. Данный эффект свидетельствует о влиянии механического напряжения на сегнетоэлектрические свойства материала. Кроме того, при повышении давления максимальное значение диэлектрической проницаемости уменьшается, что может указывать на снижение поляризуемости материала в условиях сжатия. Эти результаты подтверждают, что сегнетоэлектрические характеристики исследуемых нанокомпозитов существенно зависят от механических факторов, что следует учитывать при их использовании в функциональных устройствах.

Представленные на рисунке 2 результаты для поляризации демонстрируют сужение петель гистерезиса при увеличении механического давления (от 0,1 ГПа до 0,7 ГПа), это указывает на уменьшение остаточной поляризации и коэрцитивного поля. Данный эффект может быть связан с подавлением доменной перестройки под действием механического сжатия, что приводит к снижению сегнетоэлектрических свойств материала.

Наши эксперименты также показали, что чувствительность к механическому воздействию наблюдается и в материалах, содержащих многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT), целлюлозу и сегнетоэлектрики. В этом случае деформация материала под действием механического давления приводит к изменению структуры распределения проводящих компонентов MWCNT в целлюлозной матрице, что, в свою очередь, изменяет проводимость материала и увеличивает его диэлектрическую проницаемость за счёт эффекта Максвелла-Вагнера.

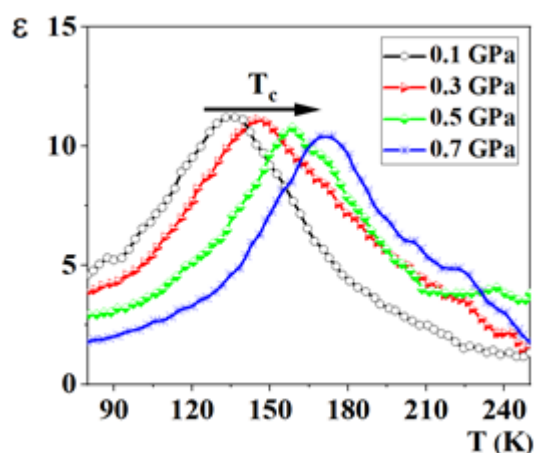


Рисунок 1 – Смещение температуры фазового перехода нанокompозитных материалов, содержащих трис-саркозин-кальция хлорид и наноцеллюлозу под воздействием механического давления

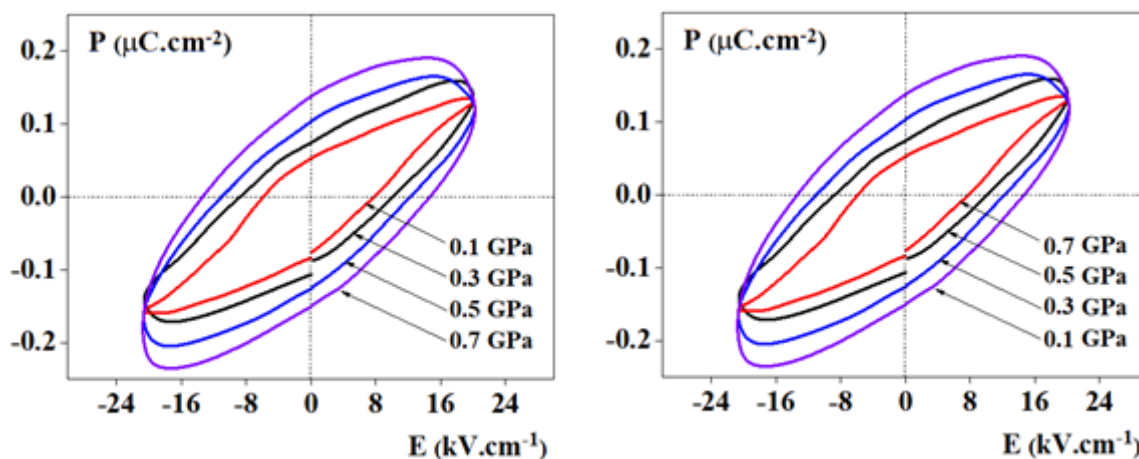


Рисунок 2 – Изменение P-E петель для нанокompозитных материалов, содержащих трис-саркозин-кальция хлорид и наноцеллюлозу под воздействием механического давления

Для объяснения того, почему механическое воздействие проявляется более явно именно в материалах, содержащих целлюлозу и сегнетоэлектрики с водородными связями, и при относительно низких температурах, можно рассмотреть следующий механизм.

Прежде всего, только сегнетоэлектрики с водородными связями способны образовывать водородные связи с целлюлозой, поскольку последняя содержит гидроксильные группы (-ОН). Поскольку водородные связи являются относительно слабыми и чувствительными к температуре, их влияние на электрические параметры (например, температуру фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние) можно отчетливо наблюдать лишь при относительно низких температурах. Следует отметить, что исследования методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) также указывают на аномалии в функциональных группах при взаимодействии между компонентами материала.

Водородные связи, формирующиеся между сегнетоэлектрической фазой и целлюлозой, легко разрушаются под воздействием механических сил, что приводит к смещению пика фазового перехода.

Последний вопрос заключается в том, почему такие аномалии проявляются при относительно высоком содержании целлюлозы? Ответ, вероятно, заключается в том, что более высокая концентрация целлюлозы способствует усиленному взаимодействию с сегнетоэлектрическими компонентами, что делает эти эффекты более заметными.

Пока ещё преждевременно говорить о практическом применении сегнетоэлектрических нанокомпозитов, содержащих целлюлозу, в качестве датчиков деформации, однако полученные предварительные результаты указывают на их большой потенциал благодаря высокой чувствительности к механическим воздействиям.

Тем не менее, остаётся ряд препятствий, которые необходимо преодолеть. В частности, требуется поддержание низкой температуры, необходимо изучение долгосрочной стабильности материала при длительном механическом воздействии в реальных эксплуатационных условиях, а также выяснение, существует ли линейная зависимость между механическим напряжением (stress) и деформацией (strain). Все эти аспекты требуют дальнейших исследований.

REFERENCES

1. Atharv, S.K. A systematic review of cellulosic material for green electronics devices / S.K. Atharv, K. Balasubramanian // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2022. – No. 4. – P. 1-21. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100234>.
2. Oh, H. Highly Conductive Ferroelectric Cellulose Composite Papers for Efficient Triboelectric Nanogenerators / H. Oh, S. S. Kwak, B. Kim, E. Han, G.-H. Lim, S.-W. Kim, B. Lim // Advanced Functional Materials. – 2019. – No. 29. – P. 1904066 (1-6). – DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201904066>.
3. Lu, J. Biodegradable and Recyclable Piezoelectric Sensor Based on a Molecular Ferroelectric Embedded in a Bacterial Cellulose Hydrogel / J. Lu, S. Hu, W. Li, X. Wang, X. Mo, X. Gong, H. Liu, W. Luo, W. Dong, C. Sima, Y. Wang, G. Yang, J.-T. Luo, S. Jiang, Z. Shi, G.A. Zhang // ACS Nano. – 2022. – No. 16. – P. 3744–3755. – DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c07614>.
4. Nguyen, H.T. Anomalous dielectric properties of ammonium sulfate under nanoconfinement in a natural matrix of cellulose / H.T. Nguyen, M.T. Chau, N. Van Anh // Phase Transition. – 2020. – No. 93. – P. 1048-1054. – DOI: <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1832223>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атарв, С.К. Систематический обзор целлюлозных материалов для устройств зеленой электроники / С.К. Атарв, К. Баласубраманиян // Технологии и применение углеводно-полимерных материалов. – 2022. – № 4. – С. 1-21. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100234>.
2. О, Х. Высокопроводящие сегнетоэлектрические целлюлозные композитные бумаги для эффективных трибоэлектрических наногенераторов / Х. О, С. С. Квак, Б. Ким, Э. Хан, Г.-Х. Лим, С.-В. Ким, Б. Лим // Современные функциональные материалы. – 2019. – № 29. – С. 1904066 (1-6). – DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201904066>.

3. Лу, Дж. Биоразлагаемый и пригодный для вторичной переработки пьезоэлектрический датчик на основе молекулярного сегнетоэлектрика, встроенного в бактериальный целлюлозный гидрогель / Дж. Лу, С. Ху, В. Ли, Х. Ван, Х. Мо, Х. Гун, Х. Лю, В. Луо, В. Донг, Ч. Сима, И. Ван, Г. Ян, Д.-Т. Луо, С. Цзян, З. Ши, Г. А. Чжан // ACS Nano. – 2022. – № 16. – С. 3744–3755. – DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c07614>.

4. Нгуен, Х.Т. Аномальные диэлектрические свойства сульфата аммония при наноконфайнменте в природной матрице целлюлозы / Х.Т. Нгуен, М.Т. Чау, Н. Ван Ань // Фазовый переход. – 2020. – № 93. – С. 1048-1054. – DOI: <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1832223>.