

## Different Methods of Changing Piezoelectric Properties in Poly(vinylidene fluoride): A Review

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Mina Abasipour<sup>1</sup>, Ramin Khajavi<sup>2\*</sup>, Ali Akbar Yousefi<sup>3</sup>, Mohamad Ismail Yazdanshenas<sup>4</sup>, and Farhad Razaghian<sup>5</sup>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.  
(Persian),  
Vol. 32, No. 4, 283-301  
October-November 2019  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883  
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1677

1. Young Researchers and Elite Club, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 14515-775, Tehran, Iran
2. Department of Textile and Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 4435-11365, Tehran, Iran
3. Department of Plastics, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran
4. Department of Textile Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, B.O. Box 14515-775, Tehran, Iran
5. Department of Electrical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Postal Code 1777613651, Tehran, Iran

Received: 2 November 2018, accepted: 1 July 2019

### ABSTRACT

Recently, the supply of electrical energy from sustainable and renewable energies such as mechanical, thermal and solar energy has been expanded. Piezoelectric materials are one of the best alternatives for supplying electrical energy from the mechanical energy available in nature such as mechanical force, vibration and human body movements. The applications for piezoelectric energy harvester include low power electronics or wireless sensing at relatively lower power levels (nW to mW) with an aim to reduce a reliance on batteries or electrical power through cables and realize fully autonomous and self-powered systems. In fact, the piezoelectric property is the property of a special material that enables the conversion of mechanical energy into electrical energy and vice versa. Piezoelectric property was discovered in ceramics for the first time. However, because of the need to piezoelectric materials with large surfaces and high flexibility in many applications, and the relatively low price and simple manufacturing technology of polymers in comparison with ceramics, polymers are used extensively. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is a semicrystalline polymer with ferroelectric and piezoelectric properties. It has five distinctive configurations ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  and  $\epsilon$ ).  $\beta$ -phase is a polar phase showing significant piezoelectricity and pyroelectricity due to the highest dipolar moment and spontaneous polarization. In this review, PVDF polymer is introduced and then the different strategies for identification and quantification of PVDF phases are summarized. Finally, various methods including stretching, high pressure, ultra-fast cooling, melt quenching, using polar solvents, poling, copolymerization, polymer blending, electrospinning and filler addition such as carbon nanotube, clay, metals and metal salts, ceramics and etc., have been discussed for  $\beta$ -phase enhancement.

#### Keywords:

poly(vinylidene fluoride),  
piezoelectric,  
pyroelectric,  
 $\beta$  phase,  
energy harvesting

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khajavi@azad.ac.ir

#### Please cite this article using:

Abasipour M., Khajavi R., Akbar Yousefi A., Yazdanshenas M.I., and Razaghian F., Different Methods of Changing Piezoelectric Properties in Poly(vinylidene fluoride): A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 283-301, 2019.

# مروری بر روش‌های مختلف تغییر خواص پیزوالکتریک در پلی(وینیلیدن فلئورید)

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۴،

صفحه ۳۰۱-۲۸۳، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1677

مینا عباسی پور<sup>۱</sup>، رامین خواجوی<sup>۲\*</sup>، علی اکبر یوسفی<sup>۳</sup>، محمد اسماعیل یزدانشناس<sup>۴</sup>، فرهاد رزاقیان<sup>۵</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، باشگاه پژوهشگران و نخبگان، صندوق پستی ۷۷۵-۱۴۵۱۵

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، گروه مهندسی نساجی و پلیمر، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

۳- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۴- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۷۷۵-۱۴۵۱۵

۵- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، گروه مهندسی برق، کد پستی ۱۷۷۷۶۱۳۶۵۱

دریافت: ۱۳۹۷/۸/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰

## چکیده

امروزه تأمین انرژی الکتریکی از انرژی‌های تجدیدپذیر مانند انرژی مکانیکی، گرمایی و خورشیدی گسترش یافته است. مواد پیزوالکتریک از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای تأمین انرژی الکتریکی از انرژی مکانیکی موجود در طبیعت مانند نیروی مکانیکی، ارتعاش و حرکات بدن انسان است. کاربرد برداشت‌کننده‌های پیزوالکتریک به منظور تأمین انرژی الکتریکی در قطعات الکترونیکی خودشارژشونده یا حسگرهای بی‌سیم با توان کم برای حذف باتری یا کابل است. در واقع، خاصیت پیزوالکتریک خاصیتی از موادی ویژه است که قابلیت تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی و برعکس را فراهم می‌کند. خاصیت پیزوالکتریک ابتدا در سرامیک‌ها کشف شد. اما به دلیل نیاز به مواد پیزوالکتریک با سطح بزرگ و انعطاف‌پذیری زیاد در بسیاری از کاربردها و نیز قیمت نسبتاً ارزان و فناوری تولید ساده پلیمرها در مقایسه با سرامیک‌ها، پلیمرها به‌طور گسترده به‌کار گرفته شدند. پلی(وینیلیدن فلئورید) (PVDF)، پلیمری نیمه‌بلوری با خواص فروالکتریک و پیزوالکتریک است و پنج شکل بلوری  $(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon)$  دارد. فاز  $\beta$ ، قطبی است و به دلیل بیشترین ممان دوقطبی و قطبش دائمی خاصیت پیرو و پیزوالکتریک نشان می‌دهد. در این مقاله، ابتدا PVDF معرفی و سپس روش‌های مختلف برای تعیین و اندازه‌گیری فازهای مختلف آن مرور شده است. در نهایت، روش‌های مختلف از جمله کشش مکانیکی، فشار زیاد، سردکردن مذاب، استفاده از حلال‌های قطبی، قطبش زیر کشش و میدان الکتریکی قوی، آمیخته‌سازی با پلیمرها و الکتروریسی و اثر افزودن انواع مواد افزودنی مانند نانولوله کربن، خاکرس، فلزات و نمک‌های فلزی و سرامیک‌ها بر افزایش فاز قطبی  $\beta$  بحث و بررسی شده است.

## واژه‌های کلیدی

پلی(وینیلیدن فلئورید)،

پیزوالکتریک،

فاز  $\beta$ ،

برداشتگر انرژی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

khajavi@azad.ac.ir

## فهرست مطالب

مقدمه	۲۸۵
مواد پیزوالکتریک	۲۸۵
پلی(وینیلیدن فلئورید)	۲۸۵
تشخیص و تعیین مقدار فازهای الکتروفعال $\alpha$ ، $\beta$ و $\gamma$ در PVDF	۲۸۵
طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)	۲۸۵
پراش پرتو X	۲۸۷
گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)	۲۸۷
روش‌ها و فرایندهای تبدیل فاز $\beta$	۲۸۷
شرایط آماده‌سازی فیلم پلیمری PVDF	۲۸۷
آمیخته‌سازی با پلیمر	۲۸۸
اثر افزودن پرکننده‌ها بر خواص و ساختار بلوری PVDF	۲۸۹
نانولوله‌های کربن	۲۹۰
خاک‌رس	۲۹۱
گرافن و گرافن اکسید	۲۹۳
روی اکسید	۲۹۴
سرامیک‌ها	۲۹۵
فلزات و نمک‌های فلزی	۲۹۵
نانوکامپوزیت‌های هیبریدی	۲۹۶
نتیجه‌گیری	۲۹۷
مراجع	۲۹۷

## مواد پیزوالکتریک

مواد پیزوالکتریک به دو دسته مواد فروالکتریک و غیرفروالکتریک تقسیم‌بندی می‌شوند. فروالکتریک‌ها خواص پیزوالکتریک و پیزوالکتریک بهتری نسبت به غیرفروالکتریک‌ها دارند [۱، ۲]. تک‌بلور کوارتز و روی اکسید (ZnO)، کادمیم سولفید (CdS)، روی سولفید (ZnS) و آلومینیم نیتريد (AlN) با ساختار بلوری ورتزیت (wurtzite) مواد غیرفروالکتریک با خاصیت پیزوالکتریک هستند [۳]. مواد فروالکتریک با خاصیت پیزوالکتریک شامل سرامیک‌ها با ساختار بلوری پروسکایت (PZT) و مواد پلیمری مانند PVDF هستند [۴، ۵].

## پلی(وینیلیدن فلئورید)

خواص پلیمرهای پیزوالکتریک با مواد معدنی پیزوالکتریک کاملاً متفاوت است [۶، ۷]. همان‌طور که در **جدول ۱** نشان داده شده است، مواد سرامیکی ضریب  $d_{31}$  بیشتری نسبت به پلیمر پیزوالکتریک دارند. اما، پلیمرهای پیزوالکتریک  $g_{31}$  بزرگ‌تری دارند. بنابراین، برای استفاده در حسگرها بهتر هستند. حسگرها و عملگرهای پلیمری

پیزوالکتریک خواص منحصر به فردی مانند انعطاف‌پذیری و وزن سبک و نیز قابلیت تولید به صورت گسترده و شکل‌گیری به شکل‌های پیچیده را دارند. همچنین، پلیمرها استحکام و مقاومت ضربه زیادی نشان می‌دهند. سایر خواص جالب توجه پلیمرها ثابت دی‌الکتریک، سفتی کشسانی و چگالی کم است [۸].

پلی(وینیلیدن فلئورید)، PVDF، پلیمر نیمه‌بلوری با خواص پیزوالکتریک شایان توجه [۹، ۱۰] و فرمول شیمیایی  $(-\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$  است. خواص PVDF به نوع ساختار بلوری آن وابستگی شدیدی دارد [۱۱]. حداقل پنج نوع ساختار بلوری متفاوت در PVDF شناخته شده که عبارت از ساختارهای نوع  $\alpha$  (شکل II)،  $\beta$  (شکل I)،  $\gamma$  (شکل III)،  $\delta$  (شکل IV) و  $\varepsilon$  (شکل V) است. ساختار نوع  $\varepsilon$  با نام  $\alpha$  غیرقطبی است که به دلیل موازی نبودن دو قطبی‌هاست [۱۲]. تفاوت این پنج فاز مختلف به صورت‌بندی‌های مختلف زنجیر اصلی پلیمر PVDF مربوط است. در ساختار PVDF اگر تمام اتم‌ها در حالت ترانس باشند (TTT)، ساختاری مسطح و زیگزاگ به وجود می‌آید که فاز  $\beta$  نام‌گذاری می‌شود. ساختار ترانس-کچ-ترانس-کچ (TG TG') (gauche)، فازهای  $\alpha$  و  $\delta$  و ساختار  $T_3GT_3G'$ ، فازهای  $\gamma$  و  $\varepsilon$  نام‌گذاری می‌شوند [۱۳]. در **شکل ۱** (a) ساختارهای معروف و پرکاربرد  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  نشان داده شده‌اند [۱۴].

تشخیص و تعیین مقدار فازهای الکتروفعال  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  در PVDF

تشخیص دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$ ، در پلیمر PVDF با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو X (XRD) انجام می‌شود. اما، تشخیص فاز سوم یعنی فاز  $\gamma$  به راحتی فاز  $\alpha$  و  $\beta$  نیست و معمولاً این فاز به اشتباه فاز  $\beta$  گزارش می‌شود. افزون بر FTIR و XRD، روش گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) نیز برای تفکیک فازهای PVDF به کار گرفته می‌شود. اما باید یادآور شد، معمولاً از یک روش به تنهایی برای تفکیک فاز استفاده نمی‌شود و ترجیح داده می‌شود، از ترکیب دو یا چند روش برای تشخیص فاز بهره گرفته شود [۱۴].

## طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

FTIR از فیلم PVDF اطلاعات مهمی را درباره ساختار بلوری آن فراهم می‌کند که برای تشخیص فازها از یکدیگر به کار گرفته می‌شود. روش تهیه فیلم می‌تواند باعث به وجود آمدن یک یا چند فاز بلوری در فیلم شود. همان‌طور که در بخش پیشین بیان شد، تشخیص فازهای  $\gamma$  و  $\beta$  به دلیل ساختار مشابه و پیک‌های جذبی یکسان از یکدیگر مشکل است. اما،  $\alpha$ -PVDF دارای تعداد زیادی پیک‌های شاخص در اعداد موجی ۴۸۹، ۶۱۴، ۷۶۶، ۷۹۵، ۸۵۵ و  $976 \text{ cm}^{-1}$  است که به راحتی

جدول ۱- مقایسه خواص پیزوالکتریک پلیمر PVDF و PZT [۸].

Table 1. Comparison between piezoelectric properties of PVDF polymer and PZT [8].

Material	Coupling coefficient( $k_{31}$ )	Piezoelectric voltage coefficient, $g_{31}$ (mV.m/N)	Piezoelectric coefficient, $d_{31}$ (pm/V)
PVDF	0.12	240	28
PZT	0.34	11	175

برای تعیین فاز  $\gamma$  نمی‌توان از پیک جذب در عدد موجی  $512 \text{ cm}^{-1}$  استفاده کرد، زیرا پیک ضعیفی است. بنابراین ترجیح داده می‌شود، پیک جذب در عدد موجی  $845 \text{ cm}^{-1}$  برای فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  به ترتیب از پیک‌های جذب در نواحی  $762$  و  $1275 \text{ cm}^{-1}$  و برای محاسبه از معادله (۲) استفاده کرد:

$$\begin{aligned} A_{762} &= K_{\alpha}^{762} \cdot X_{\alpha} \cdot t \\ A_{1275} &= K_{\beta}^{1275} \cdot X_{\beta} \cdot t \\ A_{835} &= K_{\beta}^{835} \cdot X_{\beta} + K_{\gamma}^{835} \cdot X_{\gamma} + K_{am}^{835} (1 - X_{total}) \cdot t \end{aligned} \quad (2)$$

در این معادله‌ها،  $A_j$  مقدار جذب در عدد موجی  $j$  ( $\text{cm}^{-1}$ )،  $K_j$  مقدار ضریب جذب در عدد موجی  $j$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) برای فاز  $i$ ،  $X_i$  نسبت مولی فاز  $i$ ،  $X_{total}$  مقدار تبلور کلی مربوط به هر سه فاز  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  و  $t$  ضخامت فیلم پلیمری ( $\mu\text{m}$ ) است. برای محاسبه تبلور می‌توان از روش DSC استفاده کرد و ضخامت فیلم پلیمری ( $9-2 \mu\text{m}$ ) را از طیف جذبی IR در عدد موجی  $1070 \text{ cm}^{-1}$  طبق معادله  $A_{1070} = 0.95 + 0.07t$  محاسبه کرد. مقادیر ضرایب جذب  $K_{\alpha}^{762}$ ،  $K_{\alpha}^{835}$ ،  $K_{\beta}^{762}$ ،  $K_{\beta}^{835}$  و  $K_{\gamma}^{835}$  به ترتیب برابر با  $0.365/0.259$ ،  $0.140$ ،  $0.150$ ،  $0.132 \mu\text{m}^{-1}$  گزارش شده‌اند [۱۴].

جدول ۲- نوارهای شاخص جذب FTIR برای فازهای  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  در فیلم پلیمر PVDF [۱۴].

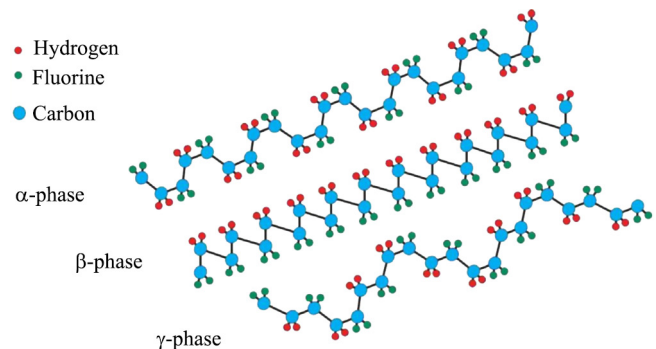
Table 2. Absorption FTIR bands characteristics of  $\alpha$ ،  $\beta$  and  $\gamma$  phases in PVDF polymer films [14].

Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )		
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
408	510	431
532	840	512
614	1279	776
766		812
795		833
855		840
976		1234

می‌توان آن را از سایر فازها تشخیص داد (جدول ۲) [۱۴]. برای فاز  $\beta$  نیز پیک‌های جذب متفاوتی گزارش شده است. به عنوان مثال پیک‌های جذب در  $510$  و  $840 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $\beta$  هستند. البته برخی گزارش کرده‌اند، پیک جذب در عدد موجی  $840 \text{ cm}^{-1}$  نشانگر هر دو فاز  $\beta$  و  $\gamma$  است. اما، شدت جذب آن برای فاز  $\beta$  نسبت به فاز  $\gamma$  قوی‌تر است. فاز  $\gamma$  در عدد موجی  $833 \text{ cm}^{-1}$  پیک پهنی نشان می‌دهد. افزون بر این گزارش شده است، پیک‌ها در اعداد موجی  $431$ ،  $766$ ،  $812$ ،  $833$  و  $1233 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $\gamma$  هستند، در حالی که در مطالعه دیگری گزارش شده است، پیک جذب در عدد موجی  $445 \text{ cm}^{-1}$  و نیز در عدد موجی  $1279 \text{ cm}^{-1}$  (پیک پهن) مربوط به فاز  $\beta$  است [۱۴].

در روش ارائه‌شده برای به دست آوردن نسبت فاز  $\beta$  ( $F(\beta)$ ) در PVDF معادله (۱) پیشنهاد شد. برای به دست آوردن این معادله فرض شده جذب در FTIR طبق قانون Beer-Lambert است. در این معادله،  $A_{\alpha}$  و  $A_{\beta}$  به ترتیب مقدار جذب و  $K_{\alpha}$  و  $K_{\beta}$  ضرایب جذب در  $766$  و  $840 \text{ cm}^{-1}$  هستند. مقادیر ضرایب جذب در طول موج‌های گفته شده به ترتیب برابر با  $6/1 \times 10^4$ ،  $7/7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$  است [۱۴].

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$



شکل ۱- طرحی از صورت‌بندی‌های زنجیر برای فازهای  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  در پلیمر PVDF [۱۴].  
Fig. 1. Schematic representation of the chain conformation for the  $\alpha$ ،  $\beta$  and  $\gamma$ -phases of PVDF polymer [14].

## پراش پرتو X

پس از FTIR، پراش پرتو X (XRD) روش بسیار مناسبی برای تعیین فازهای PVDF به‌شمار می‌آید. در این روش، پیک‌های شاخصی برای هر فاز وجود دارد که به‌واسطه آن‌ها می‌توان فاز مدنظر را شناسایی کرد. البته باید گفت، در بعضی از زوایه‌های پراش پیک‌های مشابه یا منطبق بر یکدیگر نیز وجود دارند. در این روش نیز مانند FTIR تشخیص فاز  $\gamma$  با مشکلاتی مواجه است که این مشکلات تاکنون باقی مانده‌اند. تمام فازهای  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  با هم پیک شاخص و قوی در  $2\theta$  برابر  $20^\circ$  نشان می‌دهند. اما، فازهای  $\alpha$  و  $\gamma$  افزون بر آن پیک‌هایی را نزدیک  $2\theta$  برابر  $18^\circ$  نیز ظاهر می‌کنند که بدین واسطه می‌توان آن‌ها را از فاز  $\beta$  یا بر عکس تشخیص داد. فاز  $\beta$  فقط پیک بسیار شاخصی در ناحیه  $2\theta$  برابر  $20/26^\circ$  دارد که مربوط به صفحه‌ها با شاخص‌های Miller (100)، (200) و (110) است. فاز  $\alpha$  پیک‌های شاخصی در زوایه‌های  $2\theta$  برابر  $17/66^\circ$  و  $18/30^\circ$  نشان می‌دهد که به‌ترتیب مربوط به پراش صفحه‌ها با شاخص‌های Miller (100)، (020) و (110) هستند. همچنین، فاز  $\alpha$  پیک را در  $2\theta$  برابر  $26/56^\circ$  می‌دهد که مربوط به پراش صفحه (021) است. در نهایت، فاز  $\gamma$  نیز پیک دیگری در ناحیه  $18/5^\circ$  و  $19/2^\circ$  و پیک قوی در ناحیه  $20/04^\circ$  نشان می‌دهد که به‌ترتیب به صفحه‌های (020)، (002) و (110) مربوط هستند. مشابه فاز  $\alpha$ ، فاز  $\gamma$  نیز پیک ضعیف‌تری در ناحیه  $26/8^\circ$  نشان می‌دهد که به صفحه (022) مربوط است. از مطالب گفته‌شده می‌توان نتیجه گرفت، FTIR، دارای ابهاماتی در تمایز میان فازهای  $\beta$  و  $\gamma$  است. اما، XRD ابهاماتی در تمایز میان فازهای  $\alpha$  و  $\gamma$  دارد. بنابراین، ترکیب این دو روش می‌تواند معیار بسیار مناسبی برای تفکیک هر سه فاز  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  باشد. پراش صفحه‌های بلوری و زوایه‌های پراش هر یک از فازهای PVDF در **جدول ۳** خلاصه شده است [۱۴].

## گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

DSC روش تجزیه گرمایی است که به‌عنوان روشی مکمل با سایر روش‌ها برای تشخیص فازهای بلوری PVDF استفاده می‌شود. با توجه به فاز بلوری PVDF پیک‌های ذوب مختلفی در دمانگاشت DSC دیده می‌شود. گفتنی است، پیک‌های شاخص در DSC فقط به فاز بلوری بستگی ندارند، بلکه آن‌ها می‌توانند متأثر از شاخص‌های شکل بلور نظیر اندازه و نقض‌های آن نیز باشند. بنابراین در مرور پیشینه پژوهش‌ها، نمی‌توان دمای ذوب مشخصی را برای فازهای مختلف تعیین کرد، بلکه فقط محدوده گرمایی برای آن‌ها قابل استخراج است. در مطالعه‌ای دمای ذوب مورد انتظار در دمانگاشت گرمایگر برای فاز  $\alpha$ -PVDF معادل  $172^\circ\text{C}$

جدول ۳- صفحه‌های بلوری و زاویه پراش فازهای مختلف PVDF [۱۴].

Table 3. Diffraction angle and crystal planes of the different phases of PVDF [14].

PVDF	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Crystal plane
$\alpha$	17.66	(100)
	18.30	(020)
	19.90	(110)
	26.56	(021)
$\beta$	20.26	(110) (200)
	$\gamma$	18.5
19.2		(002)
20.04		(110)

گزارش شده است، در حالی که در مطالعه دیگری [۱۴] برای همین فاز دمای  $167^\circ\text{C}$  گزارش شده است. فاز بلوری  $\beta$  نیز دمای ذوب مشابهی با فاز بلوری  $\alpha$  نشان می‌دهد و به‌دلیل همین تشابه DSC روش مناسبی برای تشخیص این دو فاز از یکدیگر به‌شمار نمی‌آید. اما، با استفاده از آن می‌توان مقدار تبلور کلی فیلم را به‌دست آورد. نکته جالب اینکه فیلم‌های PVDF که به‌صورت فاز  $\gamma$  بلوری می‌شوند، در مقایسه با فیلم‌های PVDF با فاز  $\alpha$  و  $\beta$  متفاوت هستند. وجود فاز  $\gamma$  موجب می‌شود، دمای ذوب حدود  $8^\circ$  نسبت به دمای فاز  $\alpha$  افزایش یابد و به حدود  $179-180^\circ\text{C}$  برسد. این وضعیت هنگامی اتفاق می‌افتد که فاز  $\gamma$  به‌واسطه تبلور از مذاب پلیمر به‌وجود آید. اما اگر تشکیل فاز  $\gamma$  به‌واسطه تبدیل فاز  $\alpha$  به  $\gamma$  باشد، افزایش دمای حدود  $18^\circ\text{C}$  اتفاق می‌افتد یعنی دمای ذوب حدود  $189-190^\circ\text{C}$  می‌شود. در پژوهش انجام‌شده این فاز  $\gamma$  تبدیلی را  $\gamma'$  نامیده‌اند. بنابراین، مرجع تولید فاز  $\gamma$  نیز در تشخیص پیک شاخص در دمانگاشت DSC اثرگذار است. با توجه به مطالب عنوان‌شده مشخص می‌شود، باید فقط به‌عنوان روش متمم در کنار FTIR یا XRD در نظر گرفته شود. نقص‌های بلوری که به‌عنوان مثال ممکن است، به‌واسطه وجود پرکننده در پلیمرهای کامپوزیتی به‌وجود آید، نیز باعث می‌شود، پیک‌های شاخص تغییر کنند. این روش بدین دلیل اهمیت دارد که می‌تواند وجود فاز  $\gamma$  را در PVDF نشان دهد.

روش‌ها و فرایندهای تبدیل فاز  $\beta$ 

## شرایط آماده‌سازی فیلم پلیمری PVDF

روش‌های مختلفی شامل کوپلیمر شدن با مونومر دوم، استفاده از مواد هسته‌گذار، آمیخته‌سازی با سایر پلیمرها، تغییر شرایط آماده‌سازی، کشش مکانیکی [۱۵] و قطبش (کشش به‌وسیله میدان الکتریکی قوی) [۱۶،۱۷]



اثر گذارند. با اعمال میدان الکتریکی، وقوع قطبش دائمی با افزایش مقدار فاز  $\beta$  در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. به همین ترتیب، نمونه با مقدار فاز  $\beta$  بیشتر، ضریب پیزوالکتریک  $d_{33}$  بیشتری را نشان می‌دهد. به طور مثال، بیشینه مقدار  $d_{33}$  برای نمونه‌ای با مقدار فاز  $\beta$  زیاد (نسبت کشش ۵ و دمای  $80^\circ\text{C}$ ) برابر با  $34 \text{ pC/N}$  است. در نمونه‌های با نسبت کشش ۵ در دمای بیشتر، مقدار فاز  $\beta$  و در پی آن ضریب پیزوالکتریک کاهش می‌یابد. در حالی که در فیلمی با مقدار فاز  $\beta$  بیشتر، دوقطبی‌ها آرایش یافته‌تر هستند و ضریب پیزوالکتریک با تعداد دوقطبی‌های آرایش یافته تعیین می‌شود. زمانی که نمونه کشیده می‌شود، بلورهای زنجیرهای گویچه‌ای (فاز  $\alpha$ ) در جهت کشش از هم باز شده و حالت کمر بندمانند عرضی به وجود می‌آید و فاز  $\beta$  تشکیل می‌شود [۲۷]. یکی دیگر از روش‌های تشکیل فاز  $\beta$  استفاده از الکترورسی است [۲۸-۳۰]. در این روش، کشش مکانیکی و قطبش به وسیله میدان الکتریکی طی فرایند به محلول یا مذاب پلیمر PVDF وارد می‌شود [۳۱-۳۳]. در روش الکترورسی جهت‌گیری گروه‌های فلوئور و هیدروژن در اثر میدان الکتریکی و کشش به نحوی است که به ایجاد فاز  $\beta$  منجر می‌شود [۳۴].

#### آمیخته‌سازی با پلیمر

یکی دیگر از روش‌های افزایش فاز قطبی  $\beta$ ، آمیخته‌سازی پلیمر PVDF با سایر پلیمرهاست. PVDF با پلیمرهای قطبی سازگاری دارد که گشتاور دوقطبی کوچکی دارند. این پلیمرها دارای گروه‌های استر، اتر و کربونیل و پلیمرهای عامل‌دار شده با آمین هستند. برهم‌کنش بین مولکولی PVDF با پلی(وینیل متیل کتون)، پلی(تترامیلن آدیپات)، پلی(N-متیل-اتیلن ایمین)، پلی(N-وینیل-۲-پیرولیدون)، پلی(متیل متاکریلات) (PMMA) [۳۵،۳۶]، پلی آکریلونیتریل، پلی(وینیل استات)، پلی(اتیل متاکریلات)، پلی(۴،۱-بوتیلن سوکسینات) [۳۷] (PBS)، پلی آمید ۱۱ (PA11) [۳۸] و پلی آمید ۶ (PA6) [۳۹] تشکیل فاز  $\beta$  و  $\gamma$  را در PVDF آسان‌تر می‌کنند.

به طور مثال، برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی بین گروه  $\text{CH}_2$  در PVDF و گروه کربونیل PMMA، به تشکیل پیوند هیدروژنی و افزایش تشکیل فاز  $\beta$  منجر می‌شود. شکل  $\beta$  در نانوکامپوزیت PVDF/PMMA از لحاظ ترمودینامیکی پایدار نیست. اما پس از آسایش گرمایی پایدار می‌شود [۴۰]. Horibe و همکاران [۴۱] اثر درصد‌های مختلف PMMA را بر ساختار بلوری PVDF، با نسبت PVDF/PMMA برابر  $40/60$ ،  $30/70$  و  $20/80 \text{ wt}\%$  بررسی کردند [۴۱]. نتایج نشان داد، PVDF و PMMA با نسبت  $70/30 \text{ wt}\%$  در دمای زیاد سازگاری خوبی با یکدیگر داشته و PVDF قابلیت گسترش فاز بلوری خود

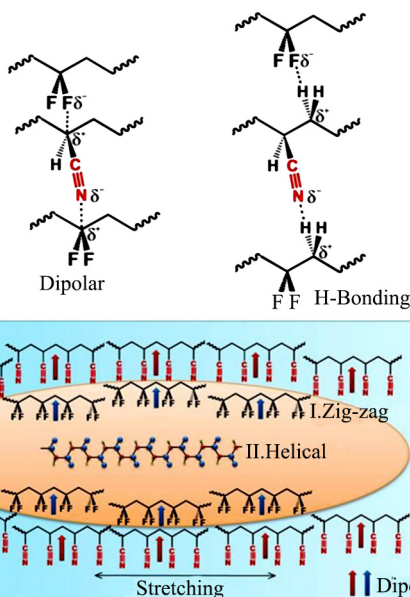
برای افزایش مقدار فاز فروالکتریک  $\beta$  در PVDF به کار گرفته می‌شود. تشکیل فاز غیرقطبی  $\alpha$  از PVDF از نظر سینتیکی بیشتر محتمل است، زیرا می‌تواند به آسانی از تبلور مذاب با استفاده از فرایند ابرسرد کردن یا از تبلور محلول در مخلوط حلال زایلن-استون، مونوکلروبنزن یا دی‌متیل فرامید به دست آید [۱۹،۱۸]. در حالی که فاز قطبی  $\beta$  پایدارترین ساختار از نظر ترمودینامیکی به شمار می‌آید. اما، فقط در شرایط ویژه مانند تبلور مذاب در فشار زیاد یا در سرعت سرد شدن بسیار زیاد، ریخته‌گیری محلول از محلول‌های بسیار قطبی مانند هگزامتیل فسفرآمید، رسوب‌دهی بخار اولیگومر PVDF، یا مخلوط با نانوذرات یا مواد هسته‌گذار شکل می‌گیرد. فاز  $\alpha$  می‌تواند به واسطه کشش مکانیکی و قطبش الکتریکی در میدان الکتریکی به اندازه  $100 \text{ kV/mm}$  در دماهای  $80^\circ\text{C}$ - $165^\circ\text{C}$  به فاز  $\beta$  تبدیل شود [۲۰]. با به کارگیری میدان الکتریکی در مذاب PVDF در فاز  $\alpha$  ابتدا فاز  $\gamma$  و سپس  $\beta$  شکل می‌گیرد [۲۱-۲۳]. در مطالعه‌ای ساختار بلوری PVDF طی استفاده از مواد در مقیاس میکرو و وجود قطبش بررسی شد. در مقایسه با تبلور در حالت پایدار در این فرایند فاز  $\beta$  افزایش می‌یابد. انتقال فاز  $\alpha$  به  $\beta$  وابسته به سرعت کشش و دمای فرایند است. با کشش فیلم PVDF به حالت تک‌محوری [۲۴] یا دومحوری در شرایطی که دما  $87^\circ\text{C}$ ، نسبت کشش  $6/5$  و سرعت کشش برابر با  $50 \text{ mm/min}$  بود، مقدار فاز  $\beta$  برابر  $86/5\%$  به دست آمد. در این فرایند، ضریب پیزوالکتریک  $d_{33}$  برابر با  $33 \text{ pC/N}$  بود. در مطالعه دیگری، بیشترین مقدار فاز  $\beta$  در دمای  $70^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$  و نسبت کشش ۳-۵ حاصل شد. انجام کشش در دمای بیشتر به کاهش تبدیل فاز  $\beta$  منجر شد و انتقال به فاز  $\beta$  فقط در نسبت کشش ۵ امکان‌پذیر بود. همچنین تاب‌کاری در دمای  $90^\circ\text{C}$  فیلم PVDF به انتقال فاز  $\gamma$  به فاز  $\beta$  منجر شد [۲۵،۲۶].

بسیاری از پژوهشگران،  $\beta$ -PVDF را از فاز  $\alpha$ -PVDF به دست آوردند. در تشکیل فاز  $\beta$ ، تنش وارد شده به فیلم موجب نظم زنجیرهای پلیمری به شکل صفحه‌های تمام ترانس زیگزاگی (TTT) می‌شود. این سازوکار باعث نظم دوقطبی‌ها در جهت تنش وارد شده می‌شود. گزارش شده است، بیشینه مقدار فاز  $\beta$  در دمای  $80^\circ\text{C}$  و نسبت کشش ۵ به دست آمده است. اما، این نمونه‌ها هنوز دارای  $20\%$  فاز  $\alpha$  بودند. فرایند کشش نیز بر درجه بلورینگی پلیمر اثرگذار است. همچنین، کشش الکتریکی اضافه‌تر به نمونه‌ها انتقال فاز  $\alpha$  به  $\beta$  را بهبود می‌بخشد. در مطالعه دیگری گزارش شده است، بیشینه مقدار فاز  $\beta$  در  $90^\circ\text{C}$  و نسبت کشش ۴/۵-۵ به دست آمد. طبق نتایج، سرعت کشش بیش از دمای کشش روی مقدار فاز  $\beta$  اثرگذار است. نشان داده شده است، سرعت و دمای کشش بر انتقال فاز بسیار

نقش مهمی در تشکیل فاز فروالکتریک افزون بر کشش مکانیکی طی الکترورسی دارد (شکل ۲). حتی پس از حذف کشش مکانیکی در فرایند تبلور مذاب، مقدار زیادی فاز فروالکتریک ایجاد شد. از مقایسه تشکیل فاز فروالکتریک در نانوالیاف PVDF/PSF و PVDF/PAN می‌توان نتیجه گرفت، برهم‌کنش دوقطبی‌ها پارامتر تعیین‌کننده برای هسته‌گذاری و رشد فاز قطبی PVDF است.

### اثر افزودن پرکننده‌ها بر خواص و ساختار بلوری PVDF

به جز کشش مکانیکی و قطبش به وسیله میدان الکتریکی قوی که روی تشکیل فاز  $\beta$  اثرگذار است، روش‌های دیگری نیز وجود دارند که به افزایش فاز  $\beta$  منجر می‌شوند. مهم‌ترین این روش‌ها، افزودن پرکننده مناسب به ماتریس پلیمری است. در این بخش، اثر پرکننده‌هایی مانند گرافن، نانولوله‌های کربن و خاک‌رس بر خواص و فاز  $\beta$  فیلم کامپوزیتی PVDF بحث شده است.



شکل ۲- طرحی از تشکیل چندرنگی در الیاف آمیخته‌ای PVDF/PAN در پاسخ به میدان‌های خارجی الکتریکی یا کشش طی الکترورسی (بخش بالایی طرح نشانگر برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی دوقطبی میان PVDF و PAN است) [۴۴].

Fig. 2. Schematic representation of the polymorphism formation in PVDF/PAN blend fibers in response to the external electric and/or stretching fields during electrospinning (The top panel shows possible dipolar and hydrogen bonding interactions between PAN and PVDF)[44].

را نیز دارد. همچنین، آمیخته‌سازی PVDF با ۲۵ wt% از PMMA موجب کاهش تبلور و اندازه بلورها شد. نتایج مشابهی برای آمیخته P(VDF-HFP)/PMMA به دست آمد. با افزایش PMMA به کوپلیمر P(VDF-HFP) مقدار قطبش کاهش یافت. دمای ذوب مربوط به بلور فاز  $\beta$  است، کاهش دمای ذوب از  $146/1^{\circ}\text{C}$  برای P(VDF-HFP) به  $125/8^{\circ}\text{C}$  برای P(VDF-HFP)/PMMA ۳۰٪ نشانگر کاهش تبلور است. با افزایش مقدار PMMA به ۲۰ و ۳۰٪، ظهور پیک جدید در ناحیه  $160^{\circ}\text{C}$  دمانگاشت، به انتقال فاز  $\beta$  به  $\gamma$  نسبت داده شد [۴۲]. با توجه به مقدار پلیمر نیمه‌بلوری PBS در PVDF و دمای فرونشانی (quench)، مقدار فاز  $\beta$  در پلیمر PVDF افزایش یافت. درصد نسبی فاز  $\beta$  با ازدیاد PBS تا مقدار ۵۰ wt٪، افزایش یافت، در حالی که افزایش مقدار بیشتری از این پلیمر مانع از هسته‌گذاری و رشد فاز  $\beta$  شده و بنابراین فاز  $\alpha$  تشکیل شد. کاهش دمای فرونشانی به افزایش تشکیل فاز  $\beta$  منجر شد [۳۷]. پاسخ پیزوالکتریک پلیمر نیمه‌بلوری PA11 در دمای معمولی کم است ( $< 4 \text{ pC/N}$ )، زیرا در مقایسه با PVDF ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) دمای انتقال شیشه‌ای بیشتری دارد ( $50^{\circ}\text{C}$ ) [۴۳]. به دلیل برهم‌کنش بین مولکولی گروه‌های قطبی آمید (-NH-CO-) در PA11 و گروه‌های قطبی  $\text{CF}_2$  در PVDF، با افزایش غلظت PVDF، در پلیمر PA11، دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب آن کاهش یافت. با ازدیاد غلظت PVDF، ساختار PA11 با پیوندهای هیدروژنی از بین رفت. در شرایط یکسان مذاب و سردکردن ناگهانی آمیخته PVDF/PA11 مقدار فاز  $\beta$  و  $\gamma$  بیشتری نسبت به PVDF خالص تشکیل شد. همچنین، طی فرایند کشش مکانیکی تک‌محوری، انتقال فاز PVDF از فاز غیرقطبی  $\alpha$  به فاز قطبی  $\beta$  کامل‌تر شد و بلورهای  $\beta$  نظم بیشتری یافتند. این تغییرات ساختاری و برهم‌کنش‌های دوقطبی میان PVDF و PA11 به افزایش ۳۰٪ خاصیت پیزوالکتریک و پایداری گرمایی به مقدار  $160^{\circ}\text{C}$  منجر شد. این خواص، کاربرد نانوکامپوزیت‌ها مزبور را در برداشت انرژی از محیط طبیعی فراهم می‌کند [۳۸].

Zhang و همکاران [۴۴] اثر میدان الکتریکی، کشش و برهم‌کنش دوقطبی را بر تشکیل فاز فروالکتریک در آمیخته نانوالیاف PVDF با پلی‌آکریلونیتریل (PVDF/PAN) و پلی‌سولفون (PVDF/PSF) بررسی کردند. مقایسه بین دو وب خالص نانوالیاف PVDF نشان داد، کشش مکانیکی بیشتر از قطبش بر فاز فروالکتریک اثرگذار است. در آمیخته PVDF/PSF کشش مکانیکی به ایجاد مقدار کمی فاز فروالکتریک منجر شد، اما پس از حذف کشش در فرایند تبلور مذاب فقط فاز پارالکتریک تشکیل شد. برای نانوالیاف PVDF آمیخته‌شده با ماتریس فروالکتریک PAN، برهم‌کنش‌های قوی بین PVDF و

## نانولوله‌های کربن

از میان نانوپرکننده‌های معدنی نانولوله کربن (CNT) نقش مهمی دارد، زیرا به دلیل خواصی مانند چگالی جرمی کم و سطح ویژه زیاد موجب خواص گرمایی و الکتریکی منحصر به فردی می‌شود. توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربن در ماتریس پلیمری نقش مهمی در ایجاد خواص نهایی ماتریس ایفا می‌کند. برای سازگاری بیشتر این ماده معدنی با پلیمرهای آلی و به عبارتی برای توزیع بهتر، اصلاح‌کننده‌های شیمیایی مختلف به کار گرفته شده که به عرضه محدوده گسترده‌ای از نانولوله‌های کربن منجر شده است. بنابراین انواع مختلفی از نانولوله‌های کربن اصلاح‌شده وجود داشته که افزون بر توزیع بهتر در ماتریس پلیمری قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های بهتر با پلیمر را نیز دارند. بدین ترتیب می‌تواند تغییرات مهمی را در پلیمرها ایجاد کنند. امروزه ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلئورید) با این پرکننده، به دلیل خواص پیرو و پیزوالکتریک مناسب حاصل، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این نانوکامپوزیت‌ها با تغییر نوع نانولوله کربن می‌توان خواص الکتریکی ماتریس یا نانوکامپوزیت حاصل را کنترل کرد [۴۵]. نانولوله‌ها می‌توانند به حالت صندلی (۵۵) و زیگزاگ (۱۰۰) وجود داشته باشند. آرایش تمام ترانس (بلور  $\beta$ ) در مجاورت نوع زیگزاگ در مقایسه با نوع صندلی به پایداری ترمودینامیکی بیشتری می‌رسد، در حالی که بلور  $\alpha$  عکس این را ترجیح می‌دهد [۴۶]. بر این اساس می‌توان گفت، سطح نانولوله کربن تک‌دیواره (SWCNT) باید دارای آرایش زیگزاگ باشد. البته اگر در این بلورها هیدروژن‌های PVDF در مجاورت سطح نانولوله باشند یا اتم‌های فلئور آن در این وضعیت قرار گیرند، مقدار پایداری در مجاورت سطح نانولوله آن‌ها متفاوت است. بدین دلیل می‌توان درصد کمی از بلور  $\beta$  را در مجاورت این نوع نانولوله کربن تک‌دیواره انتظار داشت [۴۵].

برای بررسی بیشتر درباره نوع ساختار بلوری تشکیل‌شده PVDF در مجاورت نانولوله‌های کربن تک‌دیواره الگوی WXRD آن‌ها نیز تهیه شد (شکل ۳). همان‌طور که دیده می‌شود، در تمام مقادیر ۱٪ تا ۳٪ نانولوله کربن تک‌دیواره عملاً هیچ تغییر مهمی در شکل و موقعیت پیک‌های  $\alpha$  ایجاد نشده است. اثر افزودن نانولوله‌های کربن تک‌دیواره بر ساختار بلوری PVDF تقریباً جزئی است. این نوع رفتار به دلیل سطح این نوع نانولوله با آرایش صندلی است که به‌طور عمده ساختار  $\alpha$  را القا می‌کند. علت این موضوع شباهت این آرایش به آرایش TGTG بلور  $\alpha$  پلیمر PVDF است. در حالی که آرایش زیگزاگ به آرایش تمام ترانس بلور  $\beta$  شباهت دارد. اضافه کردن نانولوله‌های چنددیواره (MWCNT) اثر افزایشی زیادی را بر مقدار بلور  $\beta$  در

مقایسه با پلیمر خالص نشان می‌دهد. دلیل وقوع این پدیده ساختار سطحی نانولوله‌های چنددیواره است که باید آرایش زیگزاگ داشته باشند تا به سمت تشکیل بلور  $\beta$  تشویق شوند. افزودن مواد پرکننده، موجب درصد کمی اثر هسته‌زایی می‌شود. مزیت دیگر نانولوله‌های کربن چنددیواره، قطر خارجی بزرگ‌تر آن‌هاست که می‌تواند سطح گسترده‌تری را برای تشکیل بلور فراهم آورد و هسته اولیه طول بیشتری (طول قطعه بلندتر) را در مجاورت نانولوله دارد. تغییرات بلور  $\beta$  با وجود نانولوله کربن تک‌دیواره تا غلظت ۳ wt٪ از نانولوله حداکثر به ۱۴٪ افزایش یافت، در حالی که در نانولوله‌های کربن چنددیواره در همین غلظت تا ۳۹٪ بلور  $\beta$  تشکیل شد. با توجه به اینکه در غلظت یکسان، تعداد نانولوله‌های چنددیواره بسیار کمتر از نوع تک‌دیواره هستند، اثر بیشتر نانولوله‌های چنددیواره به سطح گسترده‌تر و قابلیت هسته‌گذاری آن‌ها در مقایسه با نوع تک‌دیواره نسبت داده شده است [۴۷]. همچنین با افزایش مقدار نانولوله‌های کربن در ماتریس PVDF، فاز  $\alpha$  کم و فاز  $\beta$  زیاد شد و نفوذپذیری پلیمر نیز به مقدار شایان توجهی کاهش یافت [۴۸].

در مطالعه‌ای ۱٪ نانولوله کربن با PVDF با روش حلالی مخلوط شد و فیلم‌های حاصل تا ۴۰٪ کشیده شدند. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار نانولوله کربن درصد فاز  $\beta$  افزایش یافت. در همین مطالعه نیز با روش حلالی کامپوزیت PVDF و MWCNT تهیه و اثر متقابل ضدحلال و نانولوله بر تشکیل فاز  $\beta$  مطالعه شد. بیشترین درصد فاز  $\beta$  با ضدحلال اتانول به‌دست آمد [۴۹]. در مطالعه دیگری، MWCNT با نسبت‌های طول به قطر مختلف با PVDF مخلوط و مشخص شد، نانولوله‌ها به‌خوبی در پلیمر پخش می‌شوند و در کمتر از ۲٪ نانولوله کربن، مخلوط بلورهای  $\alpha$  و  $\beta$  تشکیل شده در حالی که در بیشتر از آن فقط بلورهای  $\beta$  تشکیل شدند. مطالعات نشانگر این است که نانولوله‌های بلندتر ترجیحاً بلور  $\beta$  را تولید می‌کنند [۵۰]. Ke و همکاران [۵۱] اثر عامل‌دار کردن سطح CNT با گروه‌های کربوکسیل (c-CNT)، آمین (a-CNT) و هیدروکسیل (h-CNT) و CNT اولیه (u-CNT) را بر تشکیل فاز  $\beta$  در کامپوزیت PVDF-CNT بررسی کردند. سازوکار تشکیل فاز  $\beta$  در کامپوزیت بدین ترتیب است که الکترون‌های اتم‌های فلئور با بار منفی خیلی قوی‌تر از اتم‌های کربن و هیدروژن هستند. دوقطبی‌ها در  $CF_2$  با الکترون‌های  $\pi$  در سطح برهم‌کنش دارند و بنابراین آرایش زیگزاگ شکل می‌گیرد. نتایج نشان داد، نانوکامپوزیت‌های MWCNT عامل‌دار شده با گروه آمین (۴/۱۷٪) و سپس CNT تغییر یافته با گروه هیدروکسیل (۶/۱۱٪) و در آخر CNT معمولی بیشترین درصد فاز  $\beta$  را به‌دست می‌دهند. در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌های دارای CNT عامل‌دار شده به‌وسیله



موجب تشکیل بلورهای  $\beta$  شده است. نتایج نشان داد، در برخی موارد حتی ۵٪ از نانوخاک رس موجب تولید حدود ۹۰٪ بلور  $\beta$  می‌شود که از نظر عملیاتی بسیار مهم است. زیرا، وجود درصد زیادی از نانوخاک رس هزینه را افزایش می‌دهد و نیز ازدیاد طول نمونه را محدود می‌کند. همچنین طبق نتایج، هرچه سطح نانوخاک رس آلی‌تر و قطبی‌تر باشد، درصد بلور  $\beta$  بیشتر می‌شود [۵۲].

در پژوهش دیگری [۵۳] اثر فرایندهای مختلف تهیه نانوکامپوزیت با نانوخاک رس مانند ریخته‌گری محلول (حلال DMF)، هم‌رسوبی (استفاده از حلال DMF و ضدحلال آب) و اختلاط مذاب بررسی شد. نتایج نشان داد، ریخته‌گری محلول و هم‌رسوبی بیشترین اثر را بر درصد بلورینگی  $\beta$  حاصل دارد. البته باید توجه داشت، در فرایندهایی که حلال دخالت دارد، متأسفانه کشش امکان‌پذیر نیست و ساخت حسگر تقریباً ناممکن است. در حالی که طی فرایندی که حلال در آن دخالت دارد، بلورهای  $\beta$  جهت‌یافته تولید می‌شوند. در این حالت به انجام عملیات کشش نیازی نیست و کاربردپذیر در ساخت حسگر است.

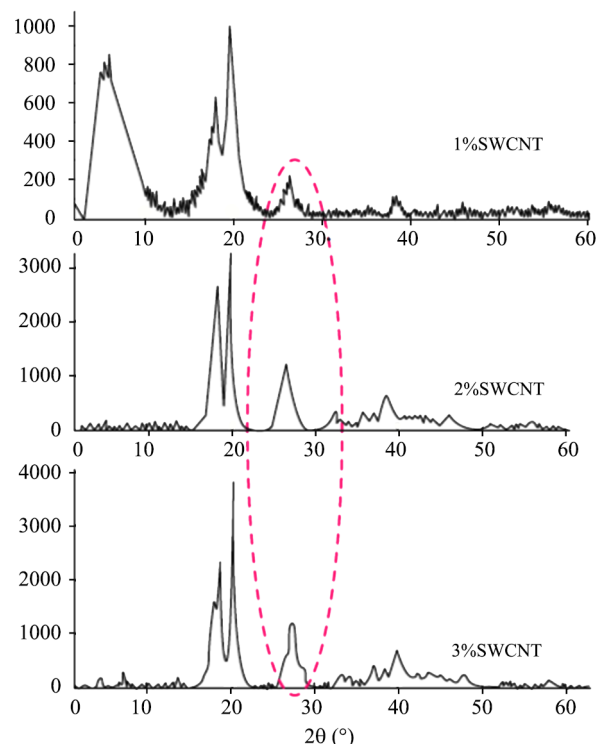
Jog و Pariya [۵۴] اثر نانوخاک رس اصلاح‌شده با غلظت‌های مختلف ۱/۵، ۳، ۵ و ۷ wt٪ را بر خواص پیزوالکتریک نانوکامپوزیت PVDF بررسی کردند. مشخص شد، پراکنش نانوصفحه‌های خاک رس در PVDF موجب تغییر رفتار تبلور و بنابراین تشکیل فاز  $\beta$  می‌شود. همچنین لایه‌های خاک رس باعث هسته‌گذاری در دماهای زیاد می‌شوند که این فاز پس از فرایند تاب‌کاری پایدار است.

Wang و همکاران [۵۵] نانوکامپوزیتی از PVDF و هالوزیت (HNT) با درصد‌های مختلف ۰، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ wt٪ را با روش آمیزه‌سازی مذاب تهیه کردند. سازوکار تشکیل فاز  $\beta$  در نانوکامپوزیت PVDF/HNT در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج FTIR نشان داد، هیدروژن موجود در گروه‌های انتهایی Al-OH با اتم‌های فلئور PVDF پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند. همچنین، پیوند هیدروژنی میان گروه‌های Si-OH در سطح HNT و اتم‌های فلئور PVDF برقرار می‌شود. مشخص شد، مقدار فاز  $\beta$  در PVDF خالص برابر با صفر بود، در حالی که با افزایش ۲۰٪ هالوزیت به ۵۵٪ افزایش یافت. این اثر حاکی از آن است که مقدار فاز  $\beta$  با ازدیاد هالوزیت افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، PVDF شکل‌شناسی بلوری گویچه مالتاز (maltase) نشان می‌دهد. با افزایش فقط ۲ wt٪ از HNT، تعداد گویچه‌ها افزایش و اندازه آن‌ها کاهش یافت. این اثر نشانگر آن است که HNT مانند ماده هسته‌گذار برای PVDF عمل می‌کند. اما با افزایش HNT، تا مقدار ۱۰ و ۲۰ wt٪ رشد گویچه‌ها متوقف می‌شود و از بین می‌روند. وجود پلیمر دوم که با

گروه کربوکسیل با فرض داشتن قابلیت برهم‌کنش با دوقطبی‌های زنجیرهای PVDF، کمترین مقدار فاز  $\beta$  (۴/۷٪) را نشان دادند.

### خاک رس

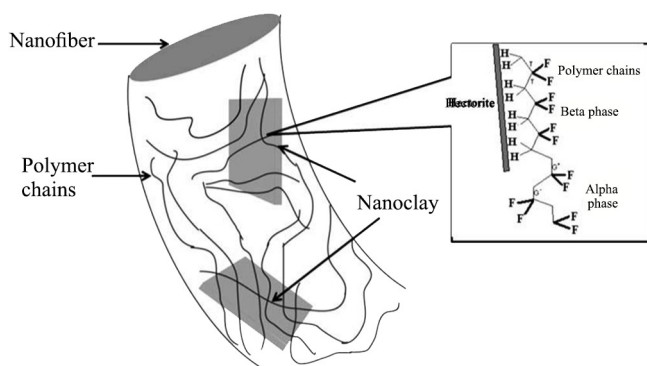
خاک رس افزودنی دیگری است که برای ساخت نانوکامپوزیت‌های PVDF، تثبیت فاز  $\beta$  و افزایش خاصیت پیزوالکتریکی و مقاومت مکانیکی به کار گرفته می‌شود. این ماتریس‌ها به دلیل بارداریون سطح، قابلیت زیادی در تثبیت فاز قطبیده  $\beta$ -PVDF دارند. Patro و همکاران [۵۲] نانوکامپوزیتی از خاک رس آمونیاکی و PVDF با روش اختلاط مذاب ساختند. در این مطالعه، از خاک رس آمونیاکی عامل‌دار نشده و عامل‌دار شده به وسیله گروه‌های آلی استفاده شد. با بررسی مطالعات FTIR و WAXD در تمام نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده در این کار که بستر خاک رس را عامل‌دار کرده‌اند، مشخص شد، نسبت به حالت عامل‌دار نشده کسر فاز  $\beta$  افزایش یافته است. زمانی که از خاک رس عامل‌دار نشده استفاده شد، به‌طور غالب فاز  $\alpha$  تشکیل شد و مقدار فاز  $\beta$  ناچیز بود. در مطالعه دیگری مشخص شد، درصد خاک رس و نوع اصلاح‌کننده آن نقش مهمی در تشکیل مقدار فاز  $\beta$  دارد. البته به نظر می‌رسد، وجود عامل اصلاح‌کننده آلی به دلیل نزدیک شدن بخش‌های پلیمر به سطح لایه‌های نانوخاک رس



شکل ۳- الگوهای WAXRD نانوکامپوزیت‌های PVDF-SWCNT [۴۷].

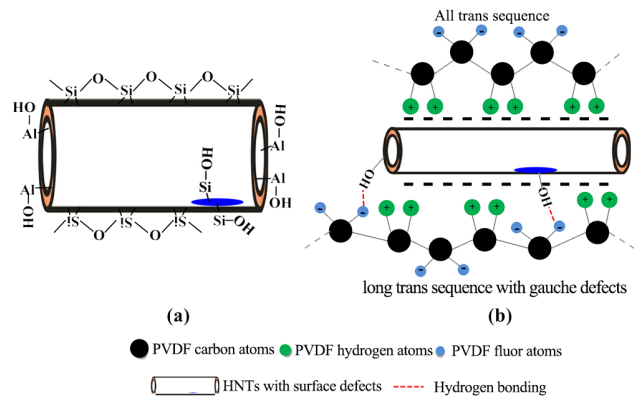
Fig. 3. WAXRD patterns of PVDF-SWCNT nanocomposites [47].

می‌شود که ناشی از نیروی الکتروستاتیک است. Liu و همکاران [۵۸] و ب‌های نانولیفی و نانوکامپوزیتی PVDF و نانوخاک رس اصلاح شده با ترکیبات آلی را از راه الکتروریسی محلول تهیه شده از PVDF و نانوخاک رس اصلاح شده در حلال DMF بررسی کردند. تصاویر TEM تهیه شده حاکی از پراکنش یکنواخت صفحه‌های نانوخاک رس در PVDF به حالت میان‌لایه‌ای-ورقه‌ای بود. بررسی‌های شکل‌شناسی نمونه‌ها نشانگر کاهش قطر الیاف حاصل با اضافه شدن نانوخاک رس به PVDF به دلیل کاهش گرانیوی محلول است که این پدیده نیز به جذب احتمالی زنجیرهای PVDF روی صفحه‌های نانوخاک رس و در نتیجه کاهش مقدار گره‌خوردگی‌ها نسبت داده شد. در شکل ۶ برهم‌کنش میان زنجیرهای پلیمری PVDF و نانوخاک رس و نحوه تشکیل فاز  $\beta$  نشان داده شده است. نتایج حاکی از وجود فاز بلوری غیرقطبی  $\alpha$  در نمونه نانولیفی PVDF و نیز فیلم نازک نانوکامپوزیتی بود، در حالی که در نمونه نانولیفی نانوکامپوزیتی نانوخاک رس و PVDF به‌طور کامل از بین رفتند. بنابراین اثر هم‌زمان فرایند الکتروریسی و نانوخاک رس اصلاح شده به‌عنوان عامل از بین برنده فاز بلوری غیرقطبی و تشکیل بلورهای فاز  $\beta$  و  $\gamma$  بررسی شد. بر اساس سازوکار پیشنهادی در این گزارش و نتایج IR ارائه شده، فرایند الکتروریسی می‌تواند سبب ایجاد آرایش ترانس شود، در حالی که صفحه‌های نانوخاک رس اصلاح شده با ترکیبات آلی می‌توانند آرایش زنجیرهای PVDF را به تأخیر بیندازند و سبب پایدار شدن آرایش ایجاد شده از راه برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای PVDF و صفحه‌های اصلاح شده نانوخاک رس شوند. این دو پدیده هم‌زمان می‌توانند سبب از بین رفتن بلورهای غیرقطبی فاز  $\alpha$  و تشکیل بلورهای قطبی فاز  $\beta$  و  $\gamma$  شوند. Prince و همکاران [۵۹] کاربرد نانوالیاف نانوکامپوزیت PVDF



شکل ۵- برهم‌کنش‌های احتمالی میان ساختار هکتوریت و زنجیرهای PVDF در نانوالیاف کامپوزیت الکتروریسی شده [۵۷].

Fig. 5. The possible interactions between hectorite and PVDF chains in the electrospun composite nanofibers [57].



شکل ۴- طرحی از (a) ساختار مولکولی در سطح و لبه هالوزیت و (b) سازوکار تشکیل فازهای  $\beta$  و  $\gamma$  در نانوکامپوزیت PVDF/HNT [۵۵].

Fig. 4. Schematics of (a) molecular structure at surface and edge of HNTs and (b) formation mechanisms of  $\beta$ - and  $\gamma$ -phases in PVDF/HNTs nanocomposite [55].

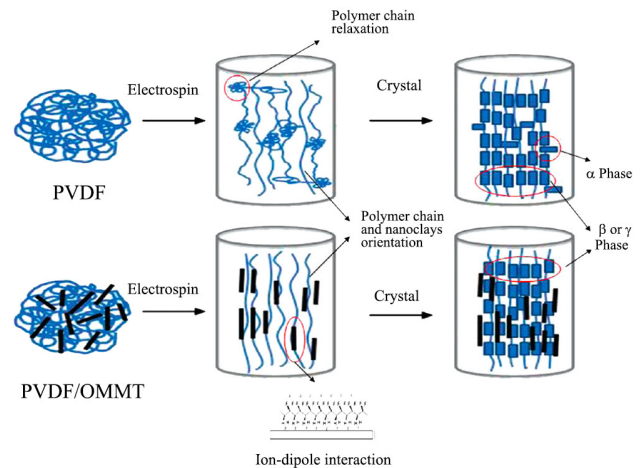
PVDF سازگار باشد، مانند لاستیک آکریلی (ACM)، در بهبود اثر فروالکتریک و تشکیل فاز  $\beta$  و  $\gamma$  اثرگذار است، زیرا لایه‌ای شدن و پراکنش نانوخاک رس را در ماتریس PVDF آسان می‌کند. بنابراین، خاک رس آلی اصلاح شده پراکنش خوب و برهم‌کنش سطحی قوی‌تری با PVDF دارد. ورقه‌ای شدن نانوصفحه‌های خاک رس آلی اصلاح شده رشد فاز  $\beta$  را افزایش می‌دهد و آن را پایدار می‌کند که به دلیل برهم‌کنش قوی با زنجیرهای PVDF است [۵۶].

Yu و همکاران [۵۷] برای اولین بار نتایج بررسی شکل‌شناسی و نیز نوع بلورهای نانوکامپوزیت الکتروریسی شده PVDF و نانوخاک رس را گزارش کردند. آن‌ها از دو نوع مختلف نانوخاک رس (هکتوریت) شامل نانوخاک رس دارای اصلاح‌کننده‌های آلی در میان صفحه‌ها و بدون آن استفاده کردند. نتایج بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی نشانگر کاهش چشمگیر مهره‌های موجود در الیاف و نیز بهبود یکنواختی آن‌ها بود. این موضوع به افزایش مقدار رسانندگی الکتریکی محلول با اضافه شدن نانوخاک رس نسبت داده شد. بررسی‌های آزمون XRD کاهش بلورینگی در فاز  $\alpha$  و افزایش فازهای  $\beta$  و  $\gamma$  را با افزودن نانوخاک رس نشان داد. همچنین، نانوخاک رس اصلاح شده بر کاهش فاز  $\alpha$  نیز بسیار اثرگذار بود، به طوری که اضافه شدن مقادیر کمی از آن (حدود ۱٪) نیز باعث حذف کامل فاز  $\alpha$  شد. در شکل ۵ برهم‌کنش‌های احتمالی ایجاد شده میان زنجیرهای پلیمر و ساختار هکتوریت نانوخاک رس استفاده شده نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، پیوند C-H با بار مثبت در زنجیر PVDF با لایه سیلیکاتی با بار منفی در نانوخاک رس جذب

## گرافن و گرافن اکسید

تاکنون مطالعات زیادی درباره اثر گرافن و گرافن اکسید (GO) بر پلیمر PVDF انجام شده است [۶۴-۶۲]. با افزایش گرافن اکسید نه فقط خواص گرمایی و الکتریکی کامپوزیت ارتقا یافته بلکه فاز  $\beta$  پلیمر PVDF در ترکیب با گرافن اکسید نیز بهبود می‌یابد [۶۵]. رحمان و همکاران [۶۶] اثر گرافن و گرافن اکسید را بر PVDF بررسی کردند. بدین منظور، محلول پلیمری PVDF و گرافن اکسید تهیه شد. سپس، در دمای  $150^\circ\text{C}$  برای تولید نمونه PVDF-گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) به مدت ۲ h پرس گرمایی شد. نتایج نشان داد، نمونه دارای گرافن اکسید کاهش یافته ثابت و اتلاف دی الکتریک بیشتری دارد. همچنین خواص برداشت انرژی مکانیکی مربوط به این نمونه بیشتر بود و ولتاژی حدود  $0.6\text{ V}$  تولید شد. شکل ۷ طرحی از نظم زنجیره‌های PVDF و صفحه‌های گرافن اکسید را در میدان الکتریکی نشان می‌دهد. بدون نانوصفحه‌های GO، PVDF به نیروی بیشتری برای نظم زنجیره‌های درهم برای شکل‌گیری آرایش تمام ترانس نیاز دارد. با افزودن GO، زنجیره‌های PVDF مانند قبل درهم نیستند و انتقال بار به زنجیره‌های مولکولی PVDF به وسیله اتصال گروهی از زنجیره‌های PVDF روی صفحه‌های GO آسان می‌شود. بنابراین، بلورهای  $\beta$  تحت میدان الکتریکی ایجاد می‌شوند. همچنین، تشکیل بلورهای فاز  $\beta$  برگشت‌ناپذیر است. زیرا، نانوصفحه‌های GO مقدار زیادی انرژی نفوذناپذیر فراهم می‌کنند که مانع از بازگشت به فاز بی‌شکل یا فاز بلوری دیگر می‌شود [۶۷].

در مطالعه‌ای نانوکامپوزیت PVDF/NH<sub>2</sub>-GNDs/rGO (NH<sub>2</sub>-graphene nanodots, GNDs) برای بهبود فاز قطبی  $\beta$  به کار گرفته شد. صفحه‌های rGO با ممانعت در هسته‌گذاری فاز  $\alpha$  موجب افزایش تشکیل فاز  $\beta$  شدند. گروه‌های NH<sub>2</sub> متصل به GNDs به‌طور مؤثری PVDF را به خود جذب کردند و بنابراین موجب پایداری فاز قطبی  $\beta$  و  $\gamma$  شدند. نانوکامپوزیت PVDF/NH<sub>2</sub>-GNDs/rGO دارای گذردهی نسبی ( $\epsilon' = 61$ ) و چگالی انرژی زیاد ( $U_e = 14/1\text{ J/cm}^3$ ) در مقایسه با PVDF ( $U_e = 11/6 = 14/1\text{ J/cm}^3$ ) بود [۶۴]. افزودن گرافن اکسید، نانوذرات آهن اکسید (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) با اندازه ذرات ۱۲-۱۰ nm یا ترکیبی از GO و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در PVDF به انتقال فاز  $\alpha$  به فاز  $\beta$  منجر شد که به هسته‌گذاری یکنواخت نانوذرات و برهم‌کنش بین سطحی نسبت داده شد. با افزودن ۵ wt% از هر یک GO و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، بیشینه قطبش  $0.065\text{ mC/cm}^2$  حاصل شد که بیشتر از PVDF/GO (بیشتر  $\alpha$  فاز،  $0.038\text{ mC/cm}^2$ ) و PVDF/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $0.058\text{ mC/cm}^2$ )، اما کمتر از PVDF/GO ( $0.1\text{ mC/cm}^2$ ) بوده که دلیل آن خاصیت رسانندگی Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است. افزایش خاصیت مغناطیسی، فروالکتریک و دی الکتریک

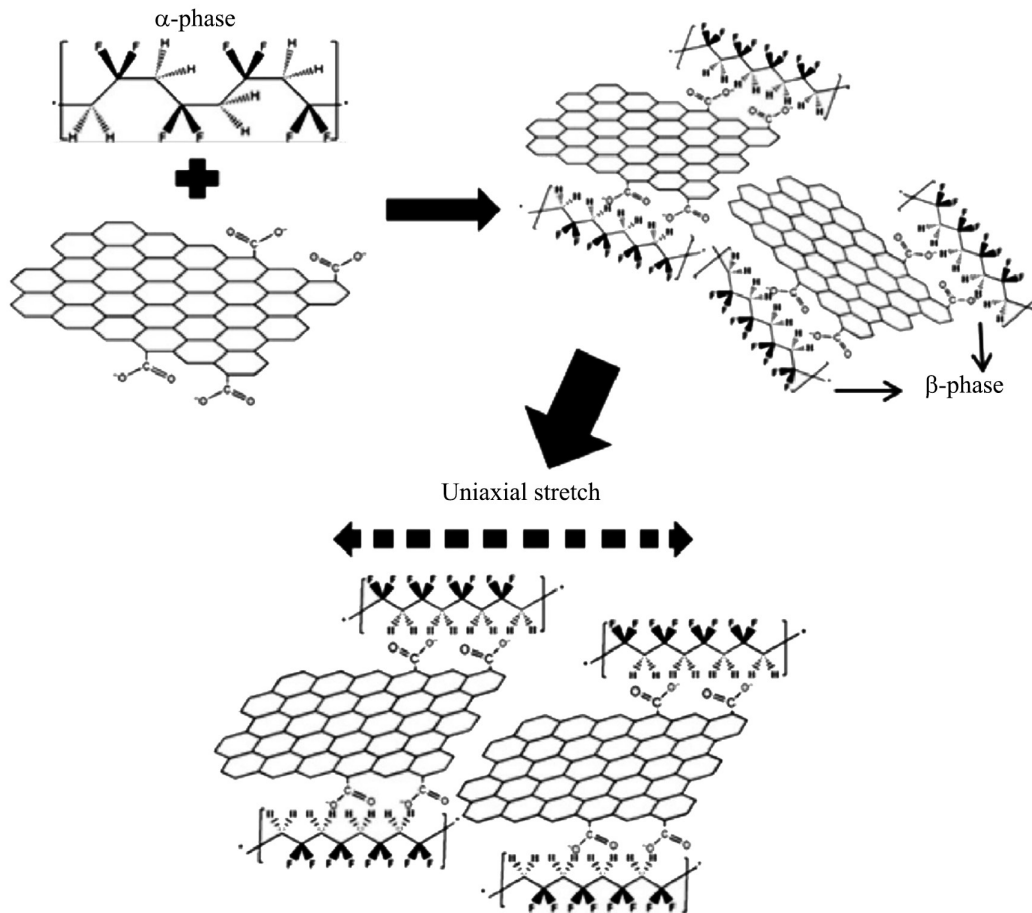


شکل ۶- سازوکار پیشنهاد شده برای الکترورسی الیاف نانوکامپوزیت PVDF/OMMT [۵۸].

Fig. 6. The proposed mechanism about electrospinning PVDF/OMMT composite fibers [58].

و نانوخاکرس را در غشاهای استفاده شده برای نمک‌زدایی بررسی کردند. با افزایش درصد نانوخاکرس به PVDF مقدار آب‌گریزی نمونه‌ها نیز افزایش یافت. همین روند برای دمای ذوب نیز دیده شد که حاکی از اثر نانوصفحه‌های خاکرس بر فرایند بلورینگی PVDF است. Neppalli و همکاران [۶۰] اثر هم‌زمان فرایند الکترورسی و افزودن نانوخاکرس را بر ساختار، شکل‌شناسی و بلورینگی PVDF بررسی کردند. نتایج نشان داد، نانوخاکرس می‌تواند سبب تولید نانوالیاف PVDF بدون مهره و با یکنواختی بیشتر شود. اضافه شدن نانوخاکرس و فرایند الکترورسی می‌تواند نقش هم‌افزایی در تشکیل فاز  $\beta$  و در نتیجه ایجاد خواص پیزوالکتریک داشته باشد.

در مطالعه دیگری اثر گرافن، گرافن اکسید و هالوژیت بر تشکیل فاز  $\beta$  نانوالیاف الکترورسی شده PVDF در درصد‌های مختلف ۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۱/۶ و ۳/۲ با یکدیگر مقایسه شد. ترتیب اثر این نانوپرکننده‌ها به ترتیب گرافن اکسید < هالوژیت < گرافن بود. نتایج حاصل از WAXD و FTIR نشان داد، پیک‌های مشخصه مربوط به فاز  $\beta$  ( $20^\circ$  در WAXD و  $842\text{ cm}^{-1}$  و  $1072$  در FTIR) افزایش یافت و در غلظت  $1/6\text{ wt}\%$  پیک‌های مربوط به فاز  $\alpha$  حذف شد. نتایج حاصل از DSC نشان داد، با ازدیاد نانوپرکننده دمای ذوب افزایش و دما و شاخص تبلور کاهش یافت که حاکی از توقف تشکیل فاز  $\alpha$  است. هر چند گرافن اکسید مقدار فاز  $\beta$  بیشتری دارد، اما هالوژیت به دلیل آرایش یافتگی بیشتر الیاف در جهت الکترورسی به دلیل شکل میله‌ای هالوژیت ضریب جفت‌شوندگی بیشتری نسبت سایر نمونه‌ها دارد [۶۱].



شکل ۷- طراحی از آثار افزودن شیمیایی و تغییر شکل مکانیکی بر تشکیل بلورهای  $\beta$  در PVDF-GO [۶۷].

Fig. 7. Schematic of the effects of chemical addition and mechanical deformation on the formation of  $\beta$  crystallites in PVDF-GO [67].

می‌کنند. هنگامی که به وسیله انگشت نیرو وارد می‌شود. مولد قابلیت تولید ولتاژی به بزرگی ۶ V را دارد. در زمان اعمال کشش ۳/۲٪ ولتاژ خروجی ۴ V و جریان ۲۵ mA بود [۷۱]. Bhunia و همکاران [۷۲] اثر نانوذرات ZnO بر خواص پیزوالکتریک را با اندازه‌گیری ثابت پیزوالکتریک ( $d_{33}$ ) و ثابت بار پیزوالکتریک ( $g_{33}$ ) بررسی کردند. با افزودن نانوذرات ZnO ولتاژ خروجی نسبت به فیلم PVDF ده برابر (۴ V) افزایش یافت. همچنین، با ازدیاد غلظت ZnO،  $d_{33}$  و  $g_{33}$  به ترتیب به مقادیر ۹۰۰ pC/N و ۲/۵ V.m/N افزایش یافتند.

Dodds و همکاران [۷۳] نتیجه مشابهی را برای کوپلیمر P(VDF-TrFE) به دست آورده و نشان دادند، خاصیت پیزوالکتریک P(VDF-TrFE) با افزایش نانوذرات ZnO افزایش می‌یابد. Papila و Dagdeviren [۷۴] رفتار دی‌الکتریک نانوکامپوزیت PVDF/ZnO را بررسی کردند. در این روش، الیاف پلی(وینیل الکل) همراه با ذرات روی استات الکترورسی شدند. به دلیل شکننده بودن الیاف ZnO به منظور اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک الیاف ZnO در میان دو فیلم PVDF قرار گرفتند و در

مربوط به پراکنش یکنواخت و نظم مناسب نانوذرات  $Fe_2O_3$  و GO در ماتریس پلیمری PVDF است. در مقدار Fe-rGO برابر ۲ wt٪، ۹۹٪ فاز قطبی  $\gamma$  تشکیل شد که به برهم‌کنش الکتروستاتیک دوقطبی‌های  $-CF_2$  و  $CH_2$  در پلیمر PVDF و برهم‌کنش الکترون‌های  $\pi$  و اکسیژن به وسیله اتصالات یونی-دوقطبی یا اتصالات هیدروژنی نسبت داده شد (شکل ۸). این نانوکامپوزیت قابلیت تولید ولتاژ ۱/۵ V و جریان ۲۵۴ mA را به وسیله نیرویی به اندازه فشار انگشت دارد [۶۸].

### روی اکسید

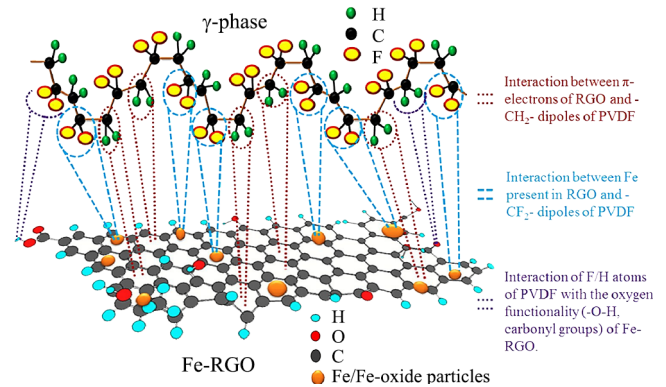
در برخی از پژوهش‌ها [۶۹، ۷۰] اثر نانوسیم‌های روی اکسید (ZnO NWs) بر خواص پیزوالکتریک و ولتاژ خروجی مطالعه شده است. Li و همکاران [۶۹] مولد ترکیبی از فیلم PVDF ساختند. بر اثر نیروهای وارد شده در مقیاس نانو به وسیله نانوسیم‌ها بر فیلم PVDF مقدار فاز  $\beta$  افزایش یافت. نانوسیم‌های ZnO مانند دیودهایی عمل می‌کنند که با استفاده از آثار پیزوالکتریک و نیمه‌رسانایی جریان خروجی را کنترل



همکاران [۸۱] نشان دادند، پاسخ پیزوالکتریک در محدوده بسامدی  $1\text{ kHz} \leq f \leq 1\text{ Hz}$  با ازدیاد مقدار  $\text{BaTiO}_3$  افزایش یافت. اگر چه کارایی (figure of merit) از  $2/3 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$  برای PVDF در بنابرین سامانه مزبور برای کاربرد در زمینه حسگر پیزوالکتریک مناسب نیست [۸۱]. Pillai و Muralidhar [۸۲] بدین نتیجه رسیدند که ۷۰٪ وزنی  $\text{BaTiO}_3$  دارای بیشترین ضریب پیزوالکتریک است. Qing و همکاران [۸۳] دریافتند، فیلم پلیمری PZT/PVDF تهیه شده با روش پرس داغ ۳۰٪ خاصیت پیزوالکتریک بیشتری از پرس سرد دارد. در مقدار ۷۰٪ از PZT،  $d_{33}$  برابر با ۴۱ pC/N بود. اما، در مقدارهای PZT بیش از این، ضریب بار پیزوالکتریک کاهش یافت. نتایج مشابهی در نتیجه افزودن زیرکونیا دوپه شده با باریم تیتانات در PVDF-HFP به دست آمد و موجب افزایش قطبش و چندشکلی (polymorphism) فاز  $\beta$  شد [۸۴]. افزودن PMN-PT به پلیمر PVDF موجب افزایش ولتاژ خروجی و جریان به ترتیب تا ۱۰/۳ V و ۴۶ A شد که ولتاژ ۱۳ برابر و جریان ۵ برابر بزرگتر از فیلم پلیمری PVDF بود [۸۵].

### فلزات و نمک‌های فلزی

مواد فلزی دیگری مانند نیکل کلرید، نانوذرات طلا و نقره برای افزایش فاز الکتروفعال PVDF نیز به کار گرفته شدند [۴]. در مطالعه‌ای نشان داده شد، افزودن ذرات مس در PVDF موجب افزایش فاز  $\beta$  به مقدار ۹۰٪ شد که دلیل آن به برهم کنش سطحی بین سطح نانوذرات و پلیمر نسبت داده شد. خواص فرو و پیزوالکتریک در نانوکامپوزیت هیبریدی متخلخل P(VDF-co-HFP) با به کارگیری نانوذرات پالادیم افزایش می‌یابد. این فیلم نانوکامپوزیتی متخلخل دارای پسماند (hysteresis) مربعی شکل است و مقدار قطبش باقی مانده ( $\text{Pr} = 61/7 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ) و دی‌الکتریک (گذردهی نسبی ۲۶۷۸ و  $\tan\delta = 0/79$  در ۱ Hz) بزرگی دارد. گذردهی زیاد به اتلاف زیاد منجر می‌شود. در این سامانه، مقدار ولتاژ و جریان به ترتیب ۱۸ V و ۱۷/۷ mA در تنش ۴ MPa تولید شد. بازده زیاد سامانه برای تبدیل انرژی (۲٪) حاکی از آن است که این سامانه می‌تواند به عنوان برداشتن انرژی به کار گرفته شود. افزودن نمک‌های فلزی مانند سریم (III)-نیترات ایتريم (III) هگزاایدرات (۱-۳۰ wt٪) و نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CO}_3\text{O}_4$  سبب القای فاز  $\beta$  می‌شود که به دلیل برهم کنش یونی-دوقطبی در اثر پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب در نمک است. کامپوزیت پلیمری PVDF دارای ۱۵ wt٪  $\text{SiO}_2$  به دلیل پراکندگی یکنواخت و برهم کنش سطحی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  در ماتریس پلیمر PVDF موجب افزایش



شکل ۸- طرحی پیشنهادی برای برهم کنش میان فاز  $\gamma$  پلیمر PVDF و نانورقه‌های Fe-rGO [۶۸].

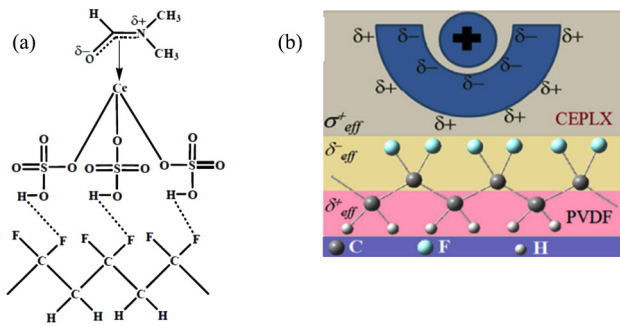
Fig. 8. Proposed schematic for the interaction between the  $\gamma$ -phase of PVDF polymer and Fe-rGO nanosheet [68].

دمای بیش از دمای ذوب فشرده شدند. اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک بر حسب دما بین ۱۰۰ و ۱ MHz در محدوده دمای  $30^\circ\text{C}$ – $150^\circ\text{C}$  انجام شد. ثابت دی‌الکتریک PVDF و کامپوزیت PVDF/ZnO با تغییر بسامد و دما تغییر می‌کند. در مقدار ۱۰٪ از ZnO، ثابت دی‌الکتریک لای PVDF/ZnO دو برابر فیلم PVDF/ZnO بود. نتایج مشابهی با مطالعه پیشین برای اثر نانوسیم‌های ZnO بر رفتار دی‌الکتریک PVDF به دست آمد [۷۵]. برای فیلم پلیمری پر شده با rGO-ZnO بیشترین مقدار فاز  $\beta$  تخمین زده شده با طیف‌سنجی FTIR، ۸۳٪ بود. همچنین، ترکیب rGO-ZnO موجب کاهش اندازه ساختار گویچه‌ای و ترکیب rGO، ZnO، و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  موجب کاهش ۵۰٪ فاز  $\beta$  شدند [۷۶].

### سرامیک‌ها

مطالعات زیادی درباره افزایش خواص پیزوالکتریک به وسیله سرامیک‌ها مانند تیتانات زیرکونات سرب (PZT) و باریم تیتانات انجام شده است [۶۱]. Zhao و همکاران [۷۷] نشان دادند، فیلم پیزوالکتریک PVDF دارای نانوذرات  $\text{BaTiO}_3$  قابلیت تولید ولتاژی به بزرگی ۱۵۰ V را دارد. نتایج FTIR و XRD نشان داد، با افزودن نانوذرات  $\text{BaTiO}_3$  پیک مربوط به فاز  $\beta$  در پلیمر PVDF افزایش می‌یابد [۷۸]. اگر چه در مطالعه دیگری مشخص شد، مقدار فاز  $\beta$  در پلیمر PVDF مستقل از غلظت  $\text{BaTiO}_3$  است [۷۹]. افزودن بر غلظت، اندازه نانوذرات  $\text{BaTiO}_3$  نیز بر خواص دی‌الکتریک و مقدار فاز  $\beta$  اثرگذار است. با کاهش اندازه ذرات ضریب دی‌الکتریک و خاصیت پیزوالکتریک افزایش می‌یابد [۷۹]. با افزودن رشته‌های  $\text{BaTiO}_3$  مقدار  $d_{33}$  در حالت تصادفی ۷/۱۳ و در حالت منظم ۱۰/۶ بوده در حالی که در حالت پودری، مقدار  $d_{33}$  برابر ۸۷ بود [۸۰]. Kulek و





شکل ۹- طرحی از (a) تشکیل پیوند هیدروژنی با  $\text{HSO}_4^-$  و دوقطبی‌های  $\text{CF}_2$  و (b) برهم‌کنش الکتروستاتیک میان بارهای سطحی ماده و دوقطبی‌های  $\text{CF}_2$  [۸۸].

Fig. 9. Schematic representation of the formation of H-bonding with  $\text{HSO}_4^-$  and  $\text{CF}_2$  dipoles and (b) the electrostatic interaction between the surface charges of material and the  $\text{CF}_2$  dipoles [88].

دی‌الکتریک خوبی در پلی(وینیلیدن فلئورید) ایجاد می‌کنند. بنابراین کاربرد هم‌زمان نانوخاک‌رس و یکی از خانواده نانوکربن‌ها می‌تواند خواص الکتریکی ویژه‌ای را در PVDF به دست دهد. در پژوهشی اثر پرکننده دوگانه گرافیت و نانوخاک‌رس در PVDF بر خواص الکتریکی بررسی شد. در این پژوهش، اثر مثبت نانوخاک‌رس بر افزایش فاز  $\beta$  با انجام آزمون پراش پرتو X بر پلی(وینیلیدن فلئورید) تأیید و اثر نانوغرافن بر ثابت دی‌الکتریک PVDF-نانوخاک‌رس بررسی شد. الگوی پراش پرتو X در زاویه‌های کم نشانگر توزیع و پراکنش مناسب نانوخاک‌رس در ماتریس PVDF-نانوغرافن است [۸۹].

یوسفی [۹۰] اثر هم‌افزایی کلویزیت 30B و نانولوله کربن چنددیواره (MWCNT) را بر بلورینگی PVDF بررسی کرد. چند نمونه از نانوکامپوزیت هیبریدی با روش اختلاط مذاب تهیه شدند. نمونه‌های مختلف تهیه شده دارای ۲٪ نانوخاک‌رس و ۱٪ نانولوله کربن چنددیواره، ۱/۵٪ از هر یک و ۱٪ نانوخاک‌رس و ۲٪ نانولوله کربن بودند [۹۰]. انتظار می‌رفت، هر دو نانوخاک‌رس و نانولوله کربن به سهم خود باعث افزایش مقدار بلور  $\beta$  در PVDF شوند. نکته شایان توجه، مقدار واحد وزن این نانومواد است. بنابراین، در ساخت نانوکامپوزیت‌های هیبریدی باید درصد نانولوله کربن را به حداقل اما درصد بلور  $\beta$  را به حداکثر رسانند. همچنین اثر پرکننده دوگانه گرافیت، نانوخاک‌رس در PVDF بر خواص الکتریکی بررسی شد. در این پژوهش، اثر مثبت نانوخاک‌رس بر افزایش فاز  $\beta$  با انجام آزمون پراش پرتو X بر PVDF تأیید شد. الگوی پراش پرتو X در زاویه‌های کم نشانگر پراکنش مناسب نانوخاک‌رس در ماتریس

گذردهی می‌شوند. در نانوکامپوزیت P(VDF-co-HFP) پر شده با نانومیمه‌های با تخلخل مزو، شکل ناهم‌سانگرد نانومیمه‌های  $\text{SiO}_2$  تخلخل مزو به گروه‌های -OH دو برابر منجر می‌شود. این اثر، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی، مقدار فاز  $\beta$  و خواص فروالکتریک P(VDF-co-HFP) را افزایش می‌دهد. در نتیجه هندسه پرکننده‌ها روی فاز  $\beta$  به دلیل برهم‌کنش میان میدان الکتریکی موضعی پرکننده و دوقطبی‌های PVDF (مانند برهم‌کنش‌های یون-دوقطبی و دوقطبی-دوقطبی) اثرگذار است [۸۶]. در پژوهشی، [۸۷] P(VDF-co-CTFE) با گروه‌های فسفونیک اسید عامل‌دار و سپس از پرکننده  $\text{ZrO}_2$  استفاده شد. گروه‌های عاملی فسفونیک اسید در زنجیر پلیمری با سطح  $\text{ZrO}_2$  پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌دهند که موجب پایداری نانوکامپوزیت و پراکندگی یکنواخت پرکننده‌ها در ماتریس پلیمری می‌شود. وجود ۱/۹ wt% از  $\text{ZrO}_2$  دمای تبلور پلیمر را از  $82^\circ\text{C}$  به  $91^\circ\text{C}$  و درصد تبلور را از ۳/۱۸٪ به ۸/۲۲٪ افزایش داد. همچنین در میدان الکتریکی قوی برهم‌کنش میان پلیمر و  $\text{ZrO}_2$ ، به چگالی انرژی زیاد منجر شد. چگالی انرژی، در میدان الکتریکی  $270 \text{ MV/m}$  و مقدار ۱/۹ wt% از  $\text{ZrO}_2$ ، به بیشینه مقدار  $2/11 \text{ J/cm}^3$  افزایش یافت. این مقدار چگالی انرژی حدود ۶۰٪ بیشتر از ماتریس کopolymer آن است. بهبود در قابلیت ذخیره انرژی نانوکامپوزیت به دلیل تغییر در میکروساختار پلیمر و افزایش تبلور و افزایش جابه‌جایی الکتریکی در اثر استفاده از نانوپرکننده است. افزودن ترکیب سریم (III)-دی‌متیل فرمامید بی‌سولفات  $[\text{Ce}(\text{DMF})_3(\text{HSO}_4)_3]$  به PVDF به مقدار فاز  $\beta$  و حدود ۹۹٪ منجر شد. ولتاژ خروجی نانومولد در پاسخ به تنش مکانیکی تکرار شونده به مقدار ۳۲ V افزایش یافت، در حالی که فیلم PVDF پاسخ الکتریکی نشان نداد. ولتاژ خروجی زیاد به دلیل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک میان گروه فلئور موجود در پلیمر PVDF و ابر باردار مثبت در ترکیب سریم و اثر پیوند هیدروژنی یا برهم‌کنش قطبی بین قطب‌های مخالف سریم و PVDF است (شکل ۹ (a-b)). این فیلم نانوکامپوزیتی به دلیل خواص پیزوالکتریک زیاد قابلیت کاربرد به‌عنوان برداشتگر انرژی را دارد [۸۸].

### نانوکامپوزیت‌های هیبریدی

هر یک از پرکننده‌ها در ماتریس پلی(وینیلیدن فلئورید) خواص ویژه‌ای ایجاد می‌کنند. برای به دست آوردن مجموعه‌ای از خواص لازم در PVDF، کاربرد هم‌زمان دو نوع پرکننده بررسی شده است [۸۹]. نانوخاک‌رس به‌عنوان پرکننده مناسب برای افزایش فاز  $\beta$  شناخته شده است که افزون بر افزایش ساختار  $\beta$ ، خواص مکانیکی خوبی نیز در PVDF ایجاد می‌کند. از طرف دیگر، پرکننده‌های کربنی مانند گرافن، نانولوله‌های کربن و نانوالیاف کربن رسانندگی الکتریکی و ثابت

فاز  $\beta$  بیشترین خاصیت پیزوالکتریک را دارد. از روش‌های مختلفی مانند کشش مکانیکی، قطبش به وسیله جریان الکتریکی و کرونا، آمیخته‌سازی با پلیمر و افزودن پرکننده برای افزایش این فاز استفاده می‌شود. در این مقاله ابتدا روش تشخیص و اندازه‌گیری فاز  $\beta$  به کمک روش‌های FTIR، XRD و DSC بیان شده و سپس روش‌های افزایش خاصیت پیزوالکتریک بحث شدند. انواع مختلف پرکننده مانند PZT،  $\text{BaTiO}_3$ ، CNT، خاک‌رس، گرافن و گرافن اکسید برای افزایش مقدار فاز قطبی  $\beta$  بررسی شدند. مشخص شد، تمام این مواد به دلیل برهم‌کنش‌های فیزیکی مانند وجود نیروی الکتروستاتیک، برهم‌کنش قطبی و هیدروژنی میان گروه‌های عاملی زنجیر PVDF و پرکننده به تشکیل فاز  $\beta$  منجر می‌شوند. اما به کارگیری چند روش هم‌زمان مانند استفاده از پرکننده، کشش مکانیکی و قطبش بهترین راهکار برای حل این مسئله است.

PVDF-نانوگرافن است. نتایج آزمون پراش پرتو X در زاویه‌های زیاد حاکی از افزایش شایان توجه فاز  $\beta$ -PVDF بود [۹۱، ۹۲]. در مطالعه‌ای اثر خاک‌رس و MWCNT بر تشکیل فاز  $\beta$  در پلیمر PVDF بررسی و مشخص شد، MWCNT یکنواخت‌تر و آسان‌تر از خاک‌رس پراکنده می‌شود. همچنین خاک‌رس در مجاورت MWCNT آسان‌تر حل شده و موجب تشکیل فاز  $\beta$  می‌شود. اما، اثر MWCNT در تغییر فاز  $\alpha$  بیشتر است و تبلور را گسترش می‌دهد. هر دو نانوپرکننده هسته‌گذاری PVDF را آسان می‌کنند و ترتیب اثرگذاری نانوپرکننده به شکل خاک‌رس MWCNT < خاک‌رس MWCNT بود [۹۳].

## نتیجه‌گیری

پلیمر PVDF دارای پنج فاز  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\epsilon$  است که از میان آن‌ها

## مراجع

1. Arnau A. and Soares D., *Piezoelectric Transducers and Applications*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2009.
2. Batra A.K., and Aggarwal M.D., *Fundamentals of Pyroelectric Materials, Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators and Energy Harvesters*, Press Monograph, SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1-3, 2013.
3. Bain A.K. and Chand P., *Dielectric Properties of Materials, Ferroelectrics: Principles and Applications*, John Wiley and Sons, 1-17, 2017.
4. Khajavi R. and Abbasipour M., *Piezoelectric PVDF Polymeric Films and Fibers: Polymorphisms, Measurements and Applications, Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, Switzerland, Springer International, 313-336, 2016.
5. Khajavi R. and Abbasipour M., *Nanofibrous Energy Harvesting (Piezo and Pyroelectric PVDF) (Persian)*, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Iran, 2018.
6. Bobnar V., Vodopivec B., Kutnjak Z., Kosek M., and Levstik A., Dielectric and Calorimetric Studies of PLZT-P(VDF/TrFE) Ceramics-Copolymer Composite, *Ferroelectrics*, **304**, 3-7, 2004.
7. Fukada E., History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. Freq. Control*, **47**, 1277-1290, 2000.
8. Harrison J.S. and Ounaies Z., *Piezoelectric Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, 474-498, 2002.
9. Giannetti E., Semi-crystalline Fluorinated Polymers, *Polym. Int.*, **50**, 10-26, 2001.
10. Sencadas V., Gregorio R.J., and Lanceros-Méndez S., Alpha to Beta Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films induced by Uniaxial stretch, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **48**, 514-525, 2009.
11. Cui Z., Hassankiadeh N.T., Zhuang Y., Drioli E., and Lee Y.M., Crystalline Polymorphism in Poly(vinylidene fluoride) Membranes, *Prog. Polym. Sci.*, **51**, 94-126, 2015.
12. Gomes J., Nunes J.S., Sencadas V., and Lanceros-Méndez S., Influence of the  $\beta$ -Phase Content and Degree of Crystallinity on the Piezo- and Ferroelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride), *Smart Mater. Struct.*, **19**, 065010, 2010.
13. Lovinger A.J., Conformational Defects and Associated Molecular Motions in Crystalline Poly(vinylidene fluoride), *J. Appl. Phys.*, **52**, 5934-5938, 1981.
14. Martins P., Lopes A., and Lanceros-Mendez S., Electroactive Phases of Poly(vinylidene fluoride): Determination, Processing and Applications, *Prog. Polym. Technol.*, **39**, 683-706, 2014.

15. Mohajir E. and Heymans N., Changes in Structural and Mechanical Behaviour of PVDF with Processing and Thermomechanical Treatments. 1. Change in Structure, *Polymer*, **42**, 5661-5667, 2001.
16. Salimi A. and Yousefi A.A., FTIR studies of Beta-Phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films, *Polym. Test.*, **22**, 699-704, 2003.
17. Lovinger A.J., Annealing of Poly(vinylidene fluoride) and Formation of a Fifth Phase, *Macromolecules*, **15**, 40-44, 1982.
18. Yang D.C. and Chen Y., Beta-phase Formation of Poly(vinylidene fluoride) from the Melt induced by Quenching, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 599-603, 1987.
19. Gradys A., Sajkeiwicz P., Adamovsky S., Minakov A., and Schick C., Crystallization of Poly(vinylidene fluoride) during Ultra-fast Cooling, *Thermochimica Acta*, **2007**, 153-157, 2007.
20. Wan C. and Bowen C.R., Multiscale-Structuring of Polyvinylidene Fluoride for Energy Harvesting: the Impact of Molecular-, Micro- and Macro-Structure, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 3091-3028, 2017.
21. Pan H., Na B., Lv R., Li C., Zhu J., and Yu Z., Polar Phase Formation in Poly(vinylidene fluoride) Induced by Melt Annealing, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **50**, 1433-1437, 2012.
22. Hattori T., Kanaoka M., and Ohigashi H., Improved Piezoelectricity in Thick Lamellar Beta-form Crystals of Poly(vinylidene fluoride) Crystallized under High Pressure, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2016-2022, 1996.
23. Doll W.W. and Lando J.B., Polymorphism of Poly(vinylidene fluoride). 4. Structure of High-Pressure, *J. Macromol. Sci., Part B*, **4**, 889-896, 1970.
24. Sencadas V., Moreira V.M., Lancers-Méndez S., Pouzada A.S., and Gregorio R., Alpha-to-Beta Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial stretch, *Mater. Sci. Forum*, **514**, 872-876, 2006.
25. Hoseini S.A. and Yousefi A.A., Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites and Their Properties, *Polymerization*, **6**, 18-32, 2015.
26. Foroutani K., Hoseini S.M., and Yousefi A.A., A Review on Piezoelectricity, Poling and Their Measuring Methods in Semi-crystalline Polymers, *Polymerization*, **5**, 54-69, 2015.
27. Li L., Zhang M., Rong M., and Ruan W., Studies on the Transformation Process of PVDF from  $\alpha$  to  $\beta$  Phase by Stretching, *RSC Adv.*, **4**, 3938-3943, 2014.
28. Chang C., *Direct-write Piezoelectric Nanogenerator by Near-Field Electrospinning*, PhD Thesis, Berkeley, 2009.
29. Chang C., Tran V.H., Wang J., Fuh Y.K., and Lin L., Direct-write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency, *Nano Lett.*, **10**, 726-731, 2010.
30. Zhong G.J., Zhang L.F., Su R., Wang K., Fong H., and Zhu L., Understanding Polymorphism Formation in Electrospun Fibers of Immiscible Poly(vinylidene fluoride) Blends, *Polymer*, **120**, 1080-1089, 2011.
31. Abbasipour M. and Khajavi R., Nanofiber Bundles and Yarns Production by Electrospinning: A Review, *Adv. Polym. Technol.*, **32**, 21360, 2013.
32. Khajavi R. and Abbasipour M., Electrospinning as a Versatile Method for Fabricating Coreshell, Hollow and Porous Nanofibers, *Scientia Iranica*, **19**, 2029-2034, 2012.
33. Khajavi R. and Abbasipour M., Controlling Nanofiber Morphology by the Electrospinning Process, *Electrospun Nanofibers*, Woodhead, 109-123, 2017.
34. Liu Z.H., Pan C.T., Lin L.W., and Lai H.W., Piezoelectric Properties of PVDF/MWCNT Nanofiber Using Near-field, *Sensor. Actuator. A-Phys.* **193**, 13-24, 2013.
35. Meng Q., Li W., Zheng Y., and Zhang Z., Effect of Poly(methyl methacrylate) Addition on the Dielectric and Energy storage Properties of Poly(vinylidene fluoride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2674-2684, 2010.
36. Ico G., Showalter A., Bosze W., Gotte S.C., Kim B.S., Rao M.P., Myung N.V., and Nam J., Size-dependent Piezoelectric and Mechanical Properties of Electrospun P(VDF-TrFE) Nanofibers for Enhanced Energy Harvesting, *J. Mater. Chem., A*, **4**, 2293-2304, 2016.
37. Wang B., Yin M., Lv R., Na B., Zhu Y., and Liu H., Critical Composition of the  $\beta$  form of Poly(vinylidene fluoride) in Miscible Crystalline/Crystalline Blends, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 14303-14308, 2015.
38. Gao Q. and Scheinbeim J.I., Dipolar Intermolecular Interactions, Structural Development, and Electromechanical Properties in Ferroelectric Polymer Blends of Nylon-11 and Poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules*, **33**, 7564-7572, 2000.
39. Kaito A., Iwakura A., Li Y., Naksysms K., and Shimizu H., Unique Orientation Textures Induced by Confined Crystal Growth of Poly(vinylidene fluoride) in Oriented Blends with Polyamide 6, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 504-513, 2007.
40. Yang X., Kong X., Tan S., Li G., Ling W., and Zhou E.,

- Spatially-confined Crystallization of Poly(vinylidene fluoride), *Polym. Int.*, **49**, 1525-1528, 2000.
41. Horibe H., Hosokawa Y., Oshiro H., Sasaki Y., Kono A., Nishiyama T., and Danno T., Effect of Heat-Treatment Temperature after Polymer Melt and Blending Ratio on the Crystalline Structure of PVDF in a PVDF/PMMA Blend, *Polymer*, **45**, 1195-1201, 2013.
  42. Zhao X., Liu W., Jiang X., Liu K., Peng G., and Zhan Z., Exploring Relationship of Dielectric Relaxation Behavior and Discharge Efficiency of P(VDF-HFP)/PMMA Blends by Dielectric Spectroscopy, *Mater. Res. Express*, **3**, 075304 (1-11), 2016.
  43. Kepler R.G. and Anderson R.A., Ferroelectric Polymers, *Adv. Phys.*, **41**, 1-57, 1992.
  44. Zhong G., Zhang L., Su R., Wang K., Fong H., and Zhu L., Understanding Polymorphism Formation in Electrospun Fibers of Immiscible Poly(vinylidene fluoride) Blends, *Polymer*, **52**, 2228-2237, 2011.
  45. Abbasipour M., Khajavi R., Yousefi A.A., Yazdanshenas M.E., and Razaghian F., *Nanofibrous Nanogenerator Based on PVDF/ Graphene, Graphene Oxide and Halloysite*, PhD Thesis, Science and Reserch Brach, Islamic Azad University, Tehran, 2017.
  46. Ahn Y.J., Im J.Y., Seo Y.S., and S.M. Hong, Enhanced Piezoelectric Properties of Electrospun Poly(vinylidene fluoride)/Multiwalled Carbon Nanotube Compositied, *Adv. Sci. Technol.*, **77**, 82-85, 2013.
  47. Yousefi A.A., The Effect of SWCNT and MWCNT on Properties and Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 113-125, 2012.
  48. Nam Y.W., Kim W.N., Cho Y.H., Chae D.W., Kim G.H., Hong S.P., Hwang S.S., and Hong S.M., Morphology and Physical Properties of Binary Blend Based on PVDF and Multi-Walled Carbon Nanotube, *Macromol. Symp.*, **249**, 478-484, 2007.
  49. Mago G., Kalyon D.M., and Fisher F.T., Membranes of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) and PVDF Nanocomposites with Carbon Nanotubes via Immersion Precipitation, *J. Nanomater.*, **2008**, 17, 2008.
  50. Huang X., Jiang P., Kim C., Liu F., and Yin Y., Influence of Aspect Ration of Carbon Nanotubes on Crystalline Phases and Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride), *Eur. Polym. J.*, **45**, 377-386, 2009.
  51. Ke K., Pötschke P., Jehnichen D., Fischer D., and Voit B., Achieving  $\beta$ -phase Poly(vinylidene fluoride) from Melt Cooling: Effect of Surface Functionalized Carbon Nanotubes, *Polymer*, **55**, 611-619, 2014.
  52. Patro T.U., Mhalgi M.V., Khakhar D.V., and Misra A., Studies on Poly(vinylidene fluoride)-Clay Nanocomposites: Effect of Different Clay Modifiers, *Polymer*, **49**, 3486-3499, 2008.
  53. Rahmani P., Dadbin S., and Frounchi M., Characterization of PVDF/Nanoclay Nanocomposites Prepared by Melt, Solution, and Co-precipitation Methods, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **17**, 291-301, 2012.
  54. Pariya L. and Jog J.P., Polymorphism in Intercalated Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2036-2040, 2003.
  55. Wang B. and Huang H.X., Incorporation of Halloysite Nanotubes into PVDF Matrix: Nucleation of Electroactive Phase Accompany with Significant Reinforcement and Dimensional Stability Improvement, *Composites: Part A*, **66**, 16-24, 2014.
  56. Abolhasani M.M, Naebe M., Jalili-Arani A., and Gao Q., Influence of Miscibility Phenomenon on Crystalline Polymorph Transition in Poly(vinylidene fluoride)/Acrylic Rubber/Clay Nanocomposite Hybrid, *Plos One*, **9**, e88715, 2014.
  57. Yu L. and Cebe P., Crystal Polymorphism in Electrospun Composite Nanofibers of Poly(vinylidene fluoride) with Nanoclay, *Polymer*, **50**, 2133-2141, 2009.
  58. Liu Y.L., Li Y., Xu J.T., and Fan Z.Q., Cooperative Effect of Electrspinning and Nanoclay on Formation of Polar Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1759-1768, 2010.
  59. Prince J., Singh G., Rana D., Matsuura T., Anbharasi V., and Shanmugasundaram T., Preparation and Characterization of Highly Hydrophobic Poly(vinylidene fluoride)-Clay Nanocomposite Nanofiber Membranes (PVDF-Clay NNMs) for Desalination Using Direct Contact Membrane Distillation, *J. Member. Sci.*, **397**, 80-86, 2012.
  60. Neppalli R., Wanjale S., Birajdar M., and Causin V., The Effect of Clay and of Electrospinning on the Polymorphism, Structure and Morphology of Poly(vinylidene fluoride), *Eur. Polym. J.*, **49**, 90-99, 2013.
  61. Abbasipour M., Khajavi R., Yousefi A.A., Yazdanshenas M.E., and Razaghian F., The Piezoelectric Response of Electrospun PVDF Nanofibers with Graphene Oxide, Graphene, and Halloysite Nanofillers: A Comparative Study, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 15942-15952, 2017.



62. Abbasipour M., Khajavi R., Yousefi A.A., Yazdanshenas M.E., Razaghian F., and Akbarzadeh A.H., Improving Piezoelectric and Pyroelectric Properties of Electrospun PVDF Nanofibers Using Nanofillers for Energy Harvesting Application, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 279-291, 2019.
63. Zhang W.B., Zhang Z.X., Yang J.H., Huang T., Zhang N., Zheng X.T., Wang Y., and Zhou Z.W., Excellent Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride) Composites Based on Partially Reduced Graphene Oxide, *Carbon*, **90**, 242-254, 2015.
64. Cho S., Lee J.S., and Jang J., Poly(vinylidene fluoride)/NH<sub>2</sub>-treated Graphene Nanodot/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Dielectric Performance for Ultrahigh Density Capacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 9668-9681, 2015.
65. Achaby M.El., Arrakhiz F.Z., Vaudreuil S., Essassi E.M. and Qaiss A., Piezoelectric  $\beta$ -Polymorph Formation and Properties Enhancement in Graphene Oxide-PVDF Nanocomposite Films, *Appl. Surface Sci.*, **258**, 7668-7677, 2012.
66. Rahman M.A. and Chung G.S., Synthesis of PVDF-Graphene Nanocomposites and Their Properties, *J. Alloy. Compd.*, **581**, 724-730, 2013.
67. Jiang Z.Y., Zheng G.P., Zhan K., Han Z., and Yang J.H., Formation of Piezoelectric  $\beta$ -Phase Crystallites in Poly(vinylidene fluoride)-Graphene Oxide Nanocomposites under Uniaxial Tensions, *J. Phys., Part D: Appl. Phys.*, **48**, 245303 (1-7), 2015.
68. Karan S.K., Mandal D., and Khatua B.B., Self-powered Flexible Fe-Doped RGO/PVDF Nanocomposite: An Excellent Material for a Piezoelectric Energy Harvester, *Nanoscale*, **7**, 10655-10666, 2015.
69. Li Z., Zhang X., and Li G., In Situ ZnO Nanowire Growth to Promote the PVDF Piezo Phase and the ZnO-PVDF Hybrid Self-Rectified Nanogenerator as a Touch Sensor, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 5475-5479, 2014.
70. Nour E.S., Sanberg M.O., Willander M., and Nur O., Handwriting Enabled Harvested Piezoelectric Power Using ZnO Nanowires/Polymer Composite on Paper Substrate, *Nanoenergy*, **9**, 221-228, 2014.
71. Choi M., Murillo G., Hwang S., Kim J.W., Jung J.H., Chen C.Y., and Lee M., Mechanical and Electrical Characterization of PVDF-ZnO Hybrid Structure for Application to Nanogenerator, *Nanoenergy*, **33**, 462-468, 2017.
72. Bhunia R., Das S., Dalui S., Hussain S., Paul R., Bhar R., and Par A.K., Flexible Nnano-ZnO/Polyvinylidene Difluoride Piezoelectric Composite Films as Energy Harvester, *Appl. Phys. A*, **122**, 637 (1-13), 2016.
73. Dodds J.S., Meyers F.N., and Loh K.J., Piezoelectric Characterization of PVDF-TrFE Thin Films Enhanced with ZnO Nanoparticles, *IEEE Sensors J.*, **12**, 1889-1890, 2012.
74. Dagdeviren C. and Papila M., Dielectric Behavior Characterization of a Fibrous ZnO/PVDF Nanocomposite, *Polym. Compos.*, **31**, 1003-1010, 2010.
75. Wang G., Deng Y., iang Y., and Guo L., Fabrication of Radial ZnO Nanowire Clusters and Radial ZnO/PVDF, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2584-2592, 2008.
76. Al-Saygh A., *New Flexible Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites for Future Applications*, MSc Thesis, Qatar University, 2017.
77. Zhao Y., Liao Q., Zhang G., Zhang Z., Liang Q., Liao X., and Zhang Y., High Out Put Piezoelectric Nanocomposite Generators Composed of Oriented BaTiO<sub>3</sub> NPs@PVDF, *Nano Energy*, **11**, 719-727, 2015.
78. Upadhyay R.H. and Deshmukh R.R., Investigation of Dielectric Properties of Newly Prepared  $\beta$ -Phase Polyvinylidene Fluoride-Barium Titanate Nanocomposite Films, *J. Electrostat.*, **71**, 945-950, 2013.
79. Mendes S.F., Costa C.M., Caparos C., Sencadas V., and Lanceros-Mendez S., Effect of Filler Size and Concentration on the Structure and Properties of Poly(vinylidene fluoride)/BaTiO<sub>3</sub> Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **47**, 1378-1388, 2012.
80. Chen L.F., Hong Y.P., Chen X.J., Wu Q.L., and Luo X.T., Preparation and Properties of Polymer Matrix Piezoelectric Composites Containing Aligned BaTiO<sub>3</sub> Whiskers, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2997-3001, 2004.
81. Kulek J., Szafraniak I., Hilczer B., and Polomska M., Dielectric and Pyroelectric Response of PVDF Loaded with BaTiO<sub>3</sub> Obtained by Mechano-synthesis, *J. Non-Crystal. Solids*, **353**, 4448-4452, 2007.
82. Muralidhar C. and Pillai P.K.C., Pyroelectric, Dielectric, Resistivity and Hysteresis Behaviour of Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>)/Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Composites and Correlation by SEM, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1243-1245, 1987.
83. De-Qing Z., Da-Wei W., Jie Y., Quan-Liang Z., Zhi-Ying W., and Mao-Sheng C., Structural and Electrical Properties of PZT/PVDF Piezoelectric Nanocomposites Prepared by Cold-Press and Hot-Press Routes, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, 4410-4413,



- 2008.
84. Sharma M., Ranganatha S., Kalyani A.K., Ranjan R., Mardas G., and Bose S., Zirconia Doped Barium Titanate Induced Electroactive  $\beta$  Polymorph in PVDF-HFP: High Energy Density and Dielectric Properties, *Mater. Res. Express*, **1**, 045301 (1-10), 2014.
  85. Li C., Luo W., Liu X., Xu D., and He K., PMN-PT/PVDF Nanocomposite for High Out Put Nanogenerator Applications, *Nanomaterials*, **6**, 67 (1-9), 2016.
  86. Yuan D., Li Z., Thitsartarn W., Fan X., Sun J., Li H., and He C.,  $\beta$  Phase PVDF-HFP Induced by Mesoporous SiO<sub>2</sub> Nanorods: Synthesis and Formation Mechanism, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 3708-3713, 2015.
  87. Li J., Khanchaitit P., Han K., and Wang Q., New Route Toward High-Energy-Density Nanocomposites Based on Chain-End Functionalized Ferroelectric Polymers, *Chem. Materials*, **22**, 5350-5357, 2010.
  88. Garain S., Sinha T.K., Adhikary P., Henkel K., Sen S., Ram S., Sinha C., Schmeißer D., and Mandal D., Self-poled Transparent and Flexible UV Light-Emitting Cerium Complex–PVDF Composite: A High-Performance Nanogenerator, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 1298-1307, 2015.
  89. Li Y. and Sie C.T., Electrical Properties of Binary PVDF/Clay and Ternary Graphite-Doped PVDF/Clay Nanocomposites, *Curr. Nanosci.*, **8**, 732-738, 2012.
  90. Yousefi A.A., Hybrid Polyvinylidene Fluoride/Nanoclay/MWCNT Nanocomposites: PVDF Crystalline Transformation, *Iran. Polym. J.*, **20**, 725-733, 2011.
  91. Hosseini S. and Yousefi A.A., Electrospun PVDF/MWCNT/OMMT Hybrid Nanocomposites: Preparation and Characterization, *Iran. Polym. J.*, **26**, 331-339, 2017.
  92. Hosseini S. and Yousefi A.A., Piezoelectric Sensor Based on Electrospun PVDF-MWCNT-Cloisite 30B Hybrid Nanocomposites, *Org. Electron.*, **50**, 121-129, 2017.
  93. Chiu F.C., Comparisons of Phase Morphology and Physical Properties of PVDF Nanocomposites Filled with Organoclay and/or Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Mater. Chem. Phys.*, **143**, 681-692, 2014.