

## واژه‌های کلیدی:

پیزوالکتریک  
پلی وینیلیدن فلورید  
ساختار بلوری  
نانوذرات

# اثر نانوذرات بر ساختار بلوری و خواص پیزوالکتریک پلی وینیلیدن فلورید

نیلوفر قائدی دهقی\*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

## چکیده ...

پلی وینیلیدن فلورید از پلیمرهای هوشمند پاسخگو به میدان الکتریکی و با خواص مناسب پیزوالکتریک است که کاربرد وسیعی در ساخت محرک‌های پیزوالکتریک (Piezoelectric Actuators) دارد. کارایی محرک‌ها مستقیماً به نوع ساختار بلوری پلی وینیلیدن فلورید وابسته است. استفاده از نانوذرات علاوه بر آثار تقویت‌کنندگی سامانه نانو کامپوزیتی، با تغییراتی که در ساختار بلوری پلیمر ایجاد می‌کند بر کارایی پیزوالکتریک سامانه اثر می‌گذارد. مقاله حاضر به بررسی این موضوع در کارهای پژوهشی انجام شده در سال‌های اخیر می‌پردازد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:  
n.ghaedidehaghi@modares.ac.ir

## ۱ مقدمه

محرك‌های مکانیکی (Mechanical Actuators)، ابزار قابل کنترلی هستند که ورودی آن‌ها میدان گرمایی، الکتریکی یا مغناطیسی و خروجی آن‌ها انرژی مکانیکی است. با توجه به توسعه کاربرد محرك‌ها، به تازگی از پلیمرهای هوشمند برای ساخت آن‌ها استفاده می‌شود [۱]. پلیمرهای فعال الکتریکی از معمول‌ترین پلیمرهای کاربردی در این زمینه است. ساز و کار (Mechanism) پاسخگویی در این پلیمرها، عکس‌العمل در برابر میدان الکتریکی است. این پلیمرها که در سال ۱۹۹۰ شناخته شده‌اند [۱]، کاربردهای زیادی در پزشکی، صنعت و مهندسی عمران دارند.

## ۲ پلیمرهای فعال الکتریکی

این پلیمرها با توجه به سازوکار عملکردی و چگونگی تغییر ماهیت به دو گروه عمده پلیمرهای الکترونیکی و یونی تقسیم می‌شوند:

### ۲-۱ پلیمرهای فعال الکتریکی الکترونیکی

به منظور حفظ تغییر مکان ایجاد شده در اثر اعمال ولتاژ DC مورد استفاده قرار می‌گیرند و کاربردهای زیادی در ربات‌ها دارند. الاستومرهای دی‌الکتریک و پلیمرهای فروالکتریک، جزء این گروه محسوب می‌شوند. این گروه از لحاظ کاربردی دو دسته‌اند: دسته‌ای که در حسگری از هدایت الکتریکی خود و دسته دوم که از فعالیت الکتریکی (Electroactivity) خود در ایفای نقش محرك، بهره می‌گیرند.

### ۲-۲ پلیمرهای فعال الکتریکی یونی

در غشاهای مبادله‌گر یونی، محرك‌های الکترومکانیکی، حسگرهای حرارتی-شیمیایی، الکترولیت‌های جامد، باتری‌های قابل شارژ و سامانه‌های ره‌ایش دارو کاربرد دارند. پلیمرهای یونی نیز به چند زیرگروه پلیمرهای رسانا، پلیمرهای یونی، کامپوزیت‌های پلیمر یونی-فلز و پلیمر-کربن تقسیم می‌شوند.

در دو گروه معرفی شده، پلیمرهای پیروالکتریک و پلیمرهای رسانا از حیث کاربرد و مطالعه، بسیار مورد توجه هستند. در واقع، پلیمرهای رسانا و پیروالکتریک در صدر فهرست پلیمرهای فعال الکتریکی به عنوان پلیمر

هوشمند، قرار دارند.

ویژگی پیروالکتریک آن‌ها به دلیل ساختار شبکه‌ای نامتقارن و قطبش پذیری لحظه‌ای (Spontaneous Polarization) در اثر چرخش ساختاری است. بنابراین، هوشمندی این مواد در تبدیل پیوسته و برگشت پذیر انرژی مکانیکی به الکتریکی و برعکس است. معروف‌ترین پلیمر پیروالکتریک با کاربرد تجاری گسترده، پلی وینیلیدین فلورید (Poly Vinylidene Fluoride)(PVDF) است.

## ۳ پلی وینیلیدین فلورید

PVDF ماده‌ای پیروالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک است. این پلیمر نیمه بلورین، وزن مولکولی بالا و عموماً در حدود ۵۰٪ قسمت آمورف دارد. PVDF خواص متنوعی چون فرایندپذیری آسان، خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی خوبی دارد. کاوا (Kawai) [۲] نشان داده است که PVDF فعالیت پیروزی (Piezo Activity) بالایی دارد. PVDF و کوپلیمرهای آن نسبت به مابقی پلیمرها، پیروفعال تر (Piezoactive) هستند [۳]. از حیث ساختار بلوری PVDF به خصوص در فاز  $\beta$  به عنوان پلیمری الکتروفعال و پیروالکتریک، بسیار مورد توجه و مطالعه است [۳].

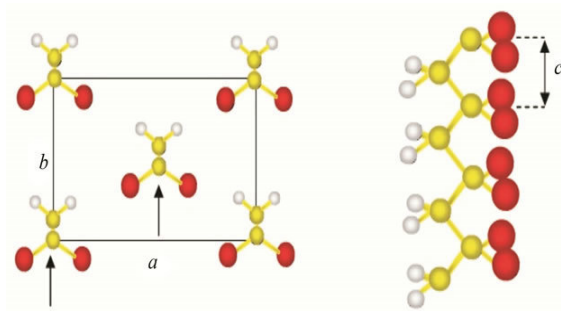
## ۳-۱ ساختار بلوری و خواص پیروالکتریک

### پلی وینیلیدین فلورید

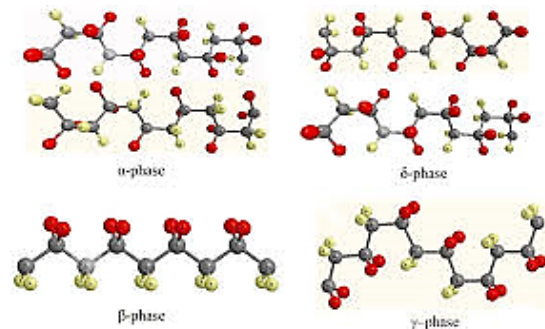
چهار فاز بلوری در PVDF حضور دارد که عبارتند از:  $\delta$ ،  $\gamma$ ،  $\beta$ ،  $\alpha$  و  $\epsilon$  (شکل ۱) [۴،۲۳].

فاز  $\alpha$  به صورت ترمودینامیکی پایدارترین فاز بلوری در PVDF است. اما خواص الکتریکی PVDF بسیار متأثر از حضور فاز  $\beta$  است و حضور این فاز در ساختار، قطبیت القا می‌کند. فاز  $\beta$  با صورت‌بندی (Conformation) پیوندهای تمام ترانس (All Trans Bonds)، بیشترین مقدار دوقطبی لحظه‌ای را در میان  $\epsilon$  فاز بلوری دیگر داراست و باعث تقویت خواص پیروالکتریک و دی‌الکتریک می‌شود (شکل ۲) [۴،۵].

خواص پیروالکتریک وابسته به میزان فاز  $\beta$  در پلیمر و بلورینگی کلی PVDF است. میزان فاز  $\beta$  در اثر کشش مکانیکی، قطبی کردن، اعمال تاریخچه حرارتی، الکتروریسی و افزودن نانوذرات بهبود می‌یابد. حضور میدان الکتریکی و نیروی کششی هم‌زمان در الکتروریسی



شکل ۲ صورت بندی فاز  $\beta$  با پیوندهای تمام ترانس [۴]



شکل ۱ صورت بندی  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  در PVDF [۴]

ثابت دی الکتریک PVDF با افزودن نانوذره به سامانه، افزایش می یابد.

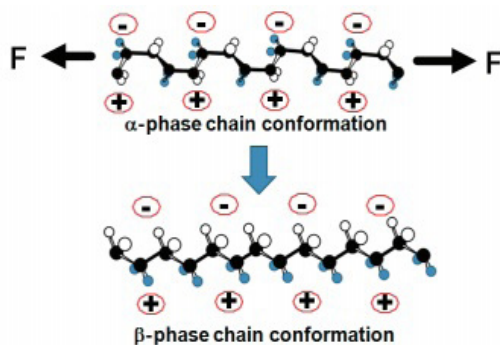
به خاطر افزایش فاز  $\beta$ ، ولتاژ خروجی هم مانند جریان خروجی برای نمونه با نانوذره های مختلف افزایش می یابد. استفاده از گرافن، اکسید گرافن و هالوسیت (Halloysite) به عنوان نانوذره در ماتریس PVDF باعث قطبی شدن موثر پلیمر شده، به دلیل افزایش نیروهای دو قطبی-دوقطبی هسته گذاری فاز  $\beta$  را تسهیل می کند. از بین نانوذرات، چون اکسید گرافن برهم کنش بیشتری با ماتریس PVDF نشان می دهد و دارای ثابت دی الکتریک بالاتری است، بیشترین فاز  $\beta$  و ثابت دی الکتریک را در سامانه نانوکامپوزیتی ایجاد می کند [۵]. نانولوله هالوسیت ساختاری میله ای دارد که باعث می شود زنجیره های PVDF در جهت الکتروریسی به

باعث تبدیل فاز  $\alpha$  به  $\beta$  می شود [۴].

در حالت معمول، فاز  $\beta$  با کشش و اعمال جریان DC به دست می آید، اما با کوپلیمرسازی نظیر-PVDF-TRFE، اعمال کشش ضرورتی ندارد [۶]. علاوه بر آن بلورینگی PVDF-TRFE بهتر از PVDF است [۳].

قطبی سازی با تبدیل فاز  $\alpha$  به  $\beta$  که شکل قطبی تر آن است، انجام می گیرد. وقتی PVDF به صورت تک محوره (Uniaxial) تحت کشش قرار گیرد، زنجیره های پلیمر در بلورها به صورت طولی آرایش یافته، میزان تشکیل فاز  $\beta$  افزایش می یابد (شکل ۳) [۷].

با آماده سازی مناسب نمونه، فاز فروالکتریک ( $\beta$ ) با صورت بندی تمام ترانس) در این پلیمرها القا می شود. پلیمرهای خالص به علت دارا بودن ثابت دی الکتریک پایین (۲-۳) با وجود داشتن استحکام شکست دی الکتریک بالا (بیشتر از  $300 \text{ kVmm}^{-1}$ ) با محدودیت مواجه هستند [۸].



شکل ۳ تبدیل صورت بندی فاز  $\alpha$  به فاز  $\beta$  با کشش تک محوره (O: اتم

هیدروژن، •: اتم فلورین، •: اتم کربن) [۷]

### ۳-۲ تأثیر نانوذرات بر ساختار بلوری و خواص

#### پیزوالکتریک پلی وینیلیدن فلورید

افزودن نانوذرات از روش هایی است که به بهبود فاز  $\beta$  کمک می کند. متداول ترین نانوذره های مورد استفاده نانولوله های کربن، نانوسیم نقره، نانو خاک رس، ZnO، گرافن، ذرات سرامیکی و رسانا هستند. جیانگ (Jiang) [۹] نشان داد که افزودن نانوذره همراه با کشش مکانیکی، فاز  $\beta$  را بهبود می بخشد و در نتیجه افزایش بیشتری در خواص پیزو نشان می دهد.

افزودن نانوذره به عنوان عامل هسته گذار برای ایجاد فاز  $\beta$  و عامل ممانعت کننده برای فاز  $\alpha$  عمل می کند.

های عامل دار شده (Functionalized) با COOH نسبت به CNT خالص، نانولوله‌های کربنی بهتری برای PVDF مورد استفاده در ساخت محرک و حسگر هستند؛ اما CNT های عامل دار شده با SO<sub>3</sub> این گونه نیستند. علت این پدیده را به برهم‌کنش قوی بین گروه‌های CF<sub>2</sub> در PVDF و گروه کربونیل در COOH نسبت می‌دهند (شکل ۴) [۱۲، ۱۳].

ویدهت (Vidhate) و همکارانش [۷] با مقایسه دو نانوکامپوزیت PVDF/CNT تهیه شده به دو روش فراصوت و اختلاط مکانیکی، نشان دادند که در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش فراصوت، فازهای α و β توأمان وجود دارد، در حالی که در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش اختلاط مکانیکی فاز β مشاهده نمی‌شود.

با تهیه نانولوله‌های کربن تک‌دیواره (SWCNT) توجه زیادی به استفاده از آن‌ها در محرک‌ها معطوف شده است. در ۲۰۰۴ محرک‌های الکترومکانیکی حاوی نانوالیاف کربن (CNF) با خواص تحریک و پاسخگویی خوب، استحکام و سختی مناسب، توسعه یافت، ولی خواص آن پایین‌تر از خواص محرک‌های حاوی نانولوله‌های کربن تک‌دیواره بود [۱۴].

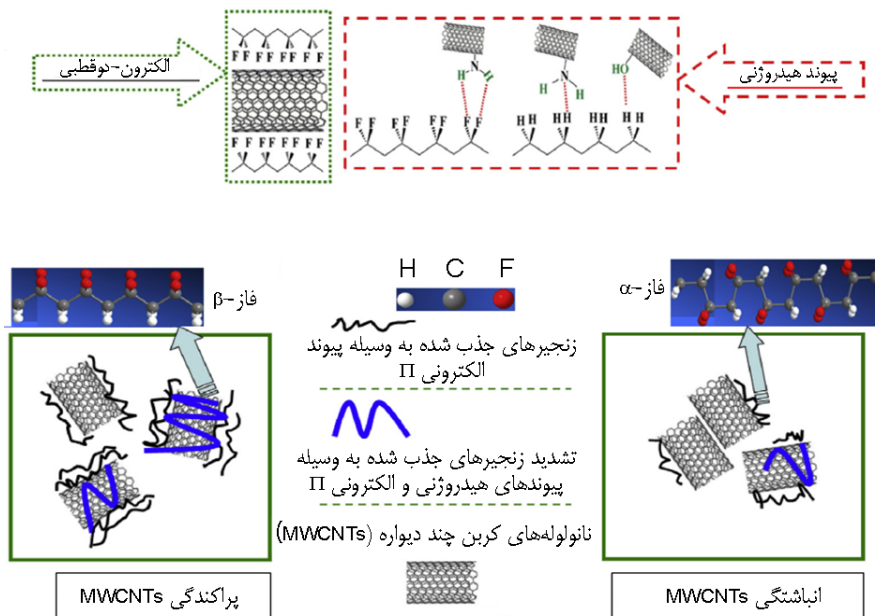
به طور کلی، نانولوله کربن تک‌دیواره باعث ایجاد

آسانی آرایش یابند. بررسی پاسخ مناسب پیزوالکتریک نانوالیاف PVDF حاوی هالوسیت نشان داده در مقایسه با پودر PVDF، فاز β در نانوالیاف PVDF، بالای ۴۹٪ افزایش یافته است. حضور نانوذرات اکسیدگرافن، گرافن، نانولوله‌های هالوسیت باعث افزایش ۱۰ درصدی کارایی پیزوالکتریک سامانه شده است [۵].

فخری (Fakhri) و همکاران [۱۰] نشان دادند که نانوذرات Go/Cu و Go/Ag فاز فعال الکتریکی را بهبود می‌دهند و باعث ایجاد ثابت دی‌الکتریک بالا به همراه اتلاف دی‌الکتریک پایین در مقایسه با فیلم PVDF خالص می‌شوند.

در بیش از یک دهه قبل، توانایی مواد ساختاری (Structural Material) در حس کردن کرنش مربوط به خود، در کامپوزیت‌های پلیمر/نانولوله‌های کربن (CNT) گزارش شده است [۱۱]. چنین سامانه‌های نانوکامپوزیتی جدید، شامل پلیمر حاوی CNT با بهره‌گیری از ترکیب خواص الکتریکی و مکانیکی بالای CNT، کارایی بالایی نشان داده‌اند.

مختاری (Mokhtari) [۱۱] تقویت‌کننده‌های مختلفی را بررسی کرد و نشان داد که در حضور CNT، فاز β و ولتاژ خروجی بیشتری در مقایسه با بقیه نانوذرات مشاهده می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است که CNT



شکل ۴ نقش نانولوله‌ها در تشکیل فاز β در PVDF: الف) پیوند شیمیایی بین زنجیرهای PVDF و نانولوله عامل دار شده، ب) زنجیرهای جذب شده روی سطح نانولوله کربن [۱۳]

تمام ترانس در الکتروریسی می شود (شکل ۵). افزودن توآمان نانولوله کربن چندلایه و نانورس (Cloisite30B) فاز  $\beta$  را در PVDF به بالای ۸۰٪ می رساند [۱۶].

نانورس، تأثیر بیشتری در تشکیل فاز  $\beta$  در PVDF نسبت به CNT دارد که به تفاوت هندسه و سطح موثر نانورس نسبت داده می شود. همچنین، برهم کنش های قوی بین گروه های قطبی PVDF و بار منفی سطح نانورس وجود دارد. بدین ترتیب، برهم کنش یون-دوقطبی قوی تری بین سطح نانورس و PVDF در مقایسه با برهم کنش های الکترون-دوقطبی بین CNT و PVDF وجود دارد. مشاهدات انجام شده بیانگر این است که با افزودن نانورس، فاز  $\alpha$  از سامانه حذف می شود [۱۶].

نانوبلور سلولزی (CNC) (Cellulose Nanocrystal) دارای نانوبلورهای میله ای شکلی است که از منابع تجدیدپذیر (نباتات و باکتری ها) به دست می آید و نوعی از مواد سلولزی است که پلیمر فعال الکتریکی تلقی شده است. CNC عموماً به عنوان عامل تقویت کننده (به ویژه در الکتروریسی) برای پلیمرهای مختلف مثل PVDF به کار می رود و به خودی خود پیزوالکتریک است. ایفای کامپوزیتی PVDF/CNC شامل کسر  $\beta$  بیشتری نسبت به ایفای PVDF خالص است. بیشترین کسرفاز  $\beta$  در ۲٪ وزنی CNC افزوده شده به PVDF به دست آمده است. در این کسر وزنی، بلورینگی هم بیشترین مقدار را دارد. در بررسی ایفای PVDF و CNC مشخص شده که بیشترین فاز  $\beta$  در سامانه، نزدیک ۹۰٪ است [۱۸].

در سال های اخیر تلاش های بسیاری به توسعه نانوکامپوزیت پلیمر/سرامیک، با ثابت دی الکتریک و قدرت شکست بالا، توآمان، اختصاص یافته

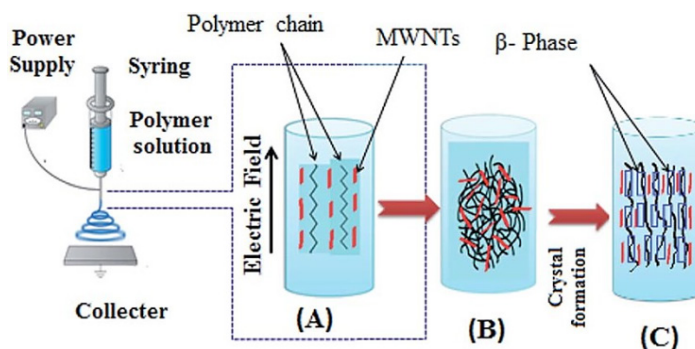
خواص الکتریکی و ریزساختار بهتر می شود، در حالی که نانولوله کربنی چند دیواره باعث تسهیل تبدیل  $\alpha$  به  $\beta$  در PVDF می شود.

ویدت و همکاران [۷] نشان دادند که نانورس نظیر مونت موریلونیت (Montmorillonite) به عنوان عامل هسته گذار عمل می کند و باعث تشکیل فاز  $\gamma$  می شود. برای بیش از ۱٪ وزنی نانورس، فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  توآمان مشاهده می شود.

افزودن نانورس به PVDF در فرایند الکتروریسی روی تحرک زنجیرهای پلیمر و به تبع آن تشکیل فاز  $\beta$  اثر دارد و برای افزایش خواص پیزوالکتریک سامانه مناسب است [۱۵].

نانورس اصلاح شده (Organoclay) نیز از موثرترین نانوذراتی است که تشکیل فاز  $\beta$  را تحت تأثیر قرار می دهد. شبکه نانورس، فعالیت سطحی آن و برهم کنش بین بار منفی نانورس و دو قطبی مثبت  $\text{CH}_2$  در PVDF، باعث تشکیل ترجیحی و پایدار بلور  $\beta$  می شود. تبدیل کامل  $\alpha$  به  $\beta$  در PVDF با اضافه کردن ۲٪ وزنی نانورس اصلاح شده، گزارش شده است [۱۶].

در نانوکامپوزیت PVDF/Clay اثر تحرک زنجیرهای پلیمری حین کشش در الکتروریسی، زنجیرهای PVDF در جهت خاصی بازآرایی می شوند و بلور  $\beta$  آرایش یافته، شکل می گیرد. قبل از بلورینگی، زنجیرها تمایل دارند آرایش فضایی شان را تغییر دهند، نانورس، با اثرگذاری بر تحرک زنجیرها، مانع آسودگی آنها شده، موجب بلورینگی در فاز قطبیده مخصوصاً فاز  $\beta$  می شود [۱۷]. محققان نشان داده اند که تلفیق الکتروریسی و استفاده از نانورس یا CNT باعث افزایش مقدار  $\beta$  و پایداری صورتبندی



شکل ۵ تأثیر حضور MWNT در فرایند الکتروریسی، بر تشکیل فاز  $\beta$  [۱۶]

به وسیله تشکیل پیوندهای بین سطحی، می شود که تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص دی الکتریک و پیزوالکتریک دارد. علاوه بر این، کشش تک جهته فیلم کامپوزیتی، باعث بلورینگی و استحکام شکست بالاتر کامپوزیت پلیمری شده که برای قطبی سازی نانوکامپوزیت در میدان الکتریکی بالاتر، مطلوب است [۸].

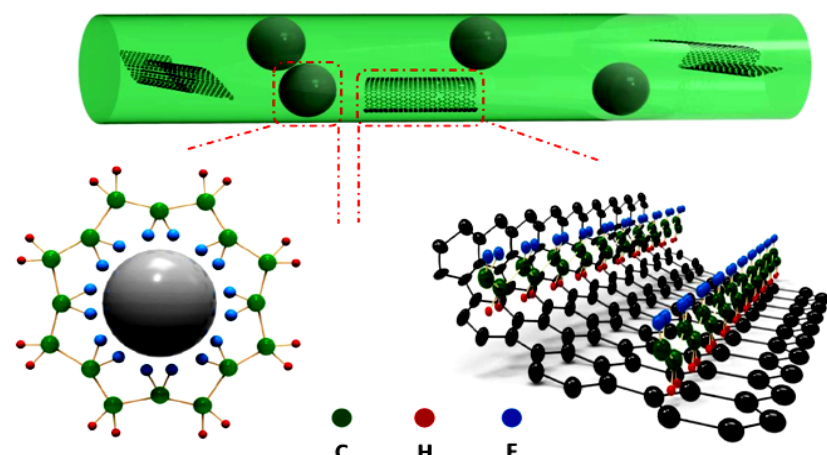
محققان نشان داده‌اند که نانوذرات  $BaTiO_3$  و پلی دوپامین پوشش یافته با  $BaTiO_3$  باعث افزایش مقدار فاز  $\beta$  در ماتریس PVDF و در نتیجه افزایش رفتار پیزوالکتریک و مقدار ضریب پیزوالکتریک می شود [۱۹]. شی (Shi) و همکاران [۲۰] اثر هم افزایی نانوصفحات گرافن و نانوذرات  $BaTiO_3$  را روی افزایش کارایی نانوزنراتورهای پیزوالکتریک (Piezoelectric Nanogenerators) بر پایه نانوالیاف الکترورسی شده PVDF بررسی کردند. در این پژوهش مشخص شده که علاوه بر افزایش میزان فاز  $\beta$  در اثر فرایند الکترورسی، استفاده از ترکیب نانوذرات  $BaTiO_3$  و نانوصفحات گرافن موجب افزایش فاز  $\beta$  و همچنین بهبود عملکرد پیزوالکتریک سامانه می شود (شکل ۶) [۲۰].

آن (An) و همکاران [۲۱] خواص فعال الکتریکی فیلم کامپوزیتی PVDF/nano  $TiO_2$  را بررسی کردند. مشاهدات این گروه تحقیقاتی نشان داد که حضور  $TiO_2$  باعث می شود میزان فاز  $\beta$  بیشتری نسبت به فاز  $\alpha$  در فیلم نانوکامپوزیتی حضور داشته باشد؛ از سوی

است. سرامیک‌های فروالکتریک مانند PZT ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  و Zirconate Titanate)،  $BaTiO_3$ ،  $Nb_{2/3}O_3$  ثابت دی الکتریک بالایی دارند، اما شکنندگی و مشکلات فرایندی آن‌ها مانع استفاده از آن‌ها به عنوان خازن و وسایل ذخیره انرژی بالا شده است [۸].

در نانوکامپوزیت پلیمر/سرامیک نوع ۰-۳ که ذرات سرامیکی صفر بعدی در بستر پلیمری ۳ بعدی پیوسته قرار دارند، غلظت خیلی بالایی از ذرات سرامیکی نیاز است (<50% حجمی) تا ثابت دی الکتریک بالا رود. این امر خواص مکانیکی را در نانوکامپوزیت تضعیف کرده، باعث ایجاد خلل و فرج، حفره و دیگر نواقص ساختاری می شود. علاوه بر این با وجود نواقص ساختاری، استحکام شکست دی الکتریک نانوکامپوزیت نیز کاهش می یابد. اخیراً ثابت شده است با جایگزینی ذرات سرامیکی با نسبت منظر بالا در مقایسه با ذرات کروی، ثابت دی الکتریک نانوکامپوزیت پلیمری در کسر حجمی بسیار پایین تری، افزایش می یابد [۸].

بررسی خواص پیزوالکتریک و دی الکتریک نانوکامپوزیت PVDF/PZT نشان می دهد، حضور PZT آرایش یافته می تواند تغییرات آرایش یافتگی دو قطبی را در PVDF فروالکتریک القا کند. اصلاح سطحی الیاف سرامیکی باعث پراکنش همگن الیاف در ماتریس پلیمری می شود؛ همچنین اصلاح سطحی باعث ایجاد سطح واسط قوی تر بین الیاف سرامیکی و ماتریس پلیمری



شکل ۶ نمودار سازوکار شکل گیری فاز  $\beta$  در نانوذرات  $BaTiO_3$  و نانوصفحات گرافن در الیاف نانوکامپوزیت [۲۰]

است که هم‌افزایی تأثیر میدان الکتریکی و نقش نمک‌های هیدراته، بهبود چشمگیری در تشکیل فاز  $\beta$  به وجود نمی‌آورد؛ اما قطبی شدن و آرایش یافتگی را به طور موثر افزایش و در نتیجه ضریب پیزوالکتریک الیاف الکترورسی شده حاوی نمک‌های هیدراته را افزایش می‌دهد.

خلیفه (Khalifa) و همکاران [۲۴] به بررسی اثر هم‌افزایی الکترورسی و حضور نانوذرات ATH (Alumina Trihydrate) بر بلورینگی و کارایی پیزوالکتریک نانو الیاف PVDF پرداختند. نتایج این پژوهش حاکی از این است که با افزایش هسته‌گذاری به وسیله نانوذرات ATH، می‌توان عملکرد پیزوالکتریک PVDF را افزایش داد. پیوند هیدروژنی بین اتم فلئور در PVDF و گروه هیدروکسیل در ATH به تشکیل صورت‌بندی تمام‌ترانس در فاز  $\beta$  کمک می‌کند. در این نانوکامپوزیت در حضور ۱۰٪ وزنی ATH، ۷۰٪ فاز  $\beta$  مشاهده شده است.

#### ۴ نتیجه گیری

در این پژوهش به برخی از مهم‌ترین تحقیق‌های اخیر انجام شده در خصوص اثر نانوذرات بر ساختار بلوری PVDF و بهبود خواص پیزوالکتریک آن، با افزایش فاز  $\beta$  اشاره شد. به طور کلی حضور نانوذرات مختلف در تشکیل فاز بلوری  $\beta$  در نانوکامپوزیت‌های برپایه PVDF، افزایش خواص پیزوالکتریک و کارایی محرک‌های نانوکامپوزیتی تأثیر دارد. با بهینه‌سازی این اثر، می‌توان به جزء محرک با کارایی ایده‌آل نزدیک شد.

#### قدردانی

این مقاله برگرفته از سمینار کارشناسی ارشد این جانب است که با راهنمایی و ویرایش استاد راهنما، آقای دکتر مهرداد کوبی ارائه شده است.

دیگر، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  ساختار آمورف را در فیلم حفظ کرده، مانع بلورینگی PVDF شده، میزان بلورینگی را کاهش می‌دهد. ساختار لایه‌های بلوری  $\text{TiO}_2$  مشابه فاز  $\beta$  در PVDF است. همانند تأثیر افزودن نانورس بر تشکیل فاز  $\beta$  در PVDF، پیوندهای هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل روی سطح نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و پیوند قطبی C-F در PVDF تشکیل می‌شود. با آرایش یافتن زنجیرهای پلیمری روی سطح  $\text{TiO}_2$ ، فاز  $\beta$  در PVDF تشکیل می‌شود و با پخش یکنواخت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در PVDF انتقال از فاز شبه پایدار  $\beta$  (Metastable) به فاز پایدار  $\alpha$  با محدودیت مواجه می‌شود.

KNN (Potassium Sodium Niobate) خواص فروالکتریک و پیزوالکتریک بالایی دارد، حضور ذرات سرامیکی KNN در ماتریس PVDF فرایند هسته‌گذاری و رشد سینتیکی گویچه‌های بلور را تحت تأثیر قرار داده، به عنوان عامل هسته‌گذار برای فاز  $\beta$  عمل می‌کند. این اثر به عوامل مختلفی همچون اندازه و پیوندهای بین سطحی بین ماتریس پلیمری و نانو ذرات بستگی دارد. ساختار بلوری نانوکامپوزیت KNN شامل فاز  $\beta$  است و تحت فرایند کشش، آرایش یافتگی دو قطبی‌های C-H در زنجیر مولکولی افزایش می‌یابد. نتایج بررسی‌های انجام شده در خصوص کامپوزیت PVDF/KNN نشان می‌دهد میزان فاز  $\beta$  در حضور KNN به ۸۶٪ می‌رسد [۲۲].

افزایش ثابت پیزوالکتریک همچنین در نانوکامپوزیت PVDF/Magnetite نیز مشاهده شده است. ۲٪ وزنی نانوذره Magnetite، ضریب پیزوالکتریک را ۵ مرتبه نسبت به PVDF خالص افزایش می‌دهد [۸].

یوسری (Yousry) و همکاران [۲۳] به بررسی اثر حضور نمک‌های هیدراته (Hydrated Salt) در الیاف الکترورسی شده پرداختند. مشاهدات این گروه تحقیقاتی، بیانگر این

## مراجع

۱. مهدویان، خاکزاد، پلیمرهای هوشمند: معرفی و کاربرد، سپارش، ۱۰-۱۷، ۱۳۹۱.
2. Kawai H., The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride), *Japanese Journal of Applied Physics*, 8, 975-976, **1969**.
3. Persano L., Dagdevirenc., Su Y., Zhang Y., Girardo s., Pisignanod., Huang Y., Rogersj., High Performance Piezoelectric Devices Based on Aligned Arrays of Nanofibers of Poly (Vinylidene fluoride-CoTrifluoroethylene), *Nature Communications*, 4, 75-84, **2013**.
4. Cořta L., Bretas R., Gregorio R., Effect of Solution Concentration on the Electrospray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF, *Materials Sciences and Applications*, 1, 247-252, **2010**.
5. Abbasipour M., Khajavi R., Yousefi A., Yazdanshenas M., Razaghian F., The Piezoelectric Response of Electrospun PVDF Nanofibers with Graphene Oxide, Graphene, and Halloysite Nanofillers: A Comparative Study, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-017-7491-4, **2017**.
6. Neppalli R., Wanjale S., Birajdar M., Causin V., The Effect of Clay and of Electrospinning on the Polymorphism, Structure and Morphology of Poly(Vinylidene Fluoride), *European Polymer Journal*, 49, 90-99, **2013**.
7. Vidhate S., Shaito A., Chung J., D'Souza N., Crystallization, Mechanical, and Rheological Behavior of Polyvinylidene Fluoride/Carbon Nanofiber Composites, *Composite Structures*, 157, 121-130, **2008**.
8. Chang J., Shen Y., Chu X., Zhang X., Song Y., Lin Y., Nan C., Li L., Large d33 and Enhanced Ferroelectric/Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride)-based Composites Filled with Pb (Zr0.52Ti0.48) O<sub>3</sub> Nanofibers, *RSC Adv.*, 5, 51302-51307, **2015**.
9. Jiang Z., Zheng G., Zhan K., Han Z., Yang J., Formation of Piezoelectric  $\beta$ -Phase Crystallites in Poly (Vinylidene Fluoride)-Graphene Oxide Nanocomposites under Uniaxial Tensions, *J. Phys.*, 48, 14-18, **2015**.
10. Fakhri P., Mahmood H., Jaleh B., Pegoretti A., Improved Electroactive Phase Content and Dielectric Properties of Flexible PVDF Nanocomposite Films Filled with Au- and Cu-doped Graphene Oxide Hybrid Nanofiller, *Synth. Met* 220, 653-660, **2016**.
11. Mokhtari F., Shamshirsaz M., Latifi M., Asadi S., Comparative Evaluation of Piezoelectric Response of Electrospun PVDF (PolyvinylideneFluoride) Nanofiber with Various Additives for Energy Scavenging Application, *J. Text. Inst.*, 108, 1-9, **2016**.
12. Mishra S., Synthesis of PVDF/CNT and Their Functionalized Composites for Studying Their Electrical Properties to Analyze Their Applicability in Actuation & Sensing, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 509, 684-696, **2016**.
۱۳. حسینی سید مصطفی، یوسفی علی اکبر، نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید) و خواص آنها، سپارش، ۶، ۱۸-۳۲، ۱۳۹۵.
14. Park J., Actuation of Electrochemical, Electromagnetic, and Electro-Active Actuators for Carbon Nanofiber and Ni Nanowire Reinforced Polymer Composites, *Composies Part B*, 1161-1169, **2008**.
15. Khalifa M., Mahendran A., Anandhan S., Probing the Synergism of Halloysite Nanotubes and Electrospinning on Crystallinity, Polymorphism and Piezoelectric Performance of Poly(Vinylidene Fluoride), *RSC Adv.*, 6, 114052-114060, **2016**.
16. Hosseini M., Yousefi A., Electrospun PVDF/MWCNT/ OMMT Hybrid Nanocomposites: Preparation and Characterization, *Iran. Polym. J.*, 26, 331-339, 2017.
17. Xin Y., Tian H., Guo C., Li X., Lin J., Wang C., Full-Fiber Piezoelectric Sensor by Straight PVDF/Nanoclay Nanofibers, *Materials Letters*, 164, 136-139, **2016**.
18. Fu R., Chen S., Lin Y., Zhang S., Jiang J., Li Q., Gu Y., Improved Piezoelectric Properties of Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride) Fibers Blended with Cellulose Nanocrystals, *Materials Letters*, 187, 86-88, **2017**.
19. Jia N., Xing Q., Xia G., Sun J., Song R., Huang W.,



- Enhanced  $\beta$ -Crystalline Phase in Poly (Vinylidene Fluoride) Films by Polydopamine-Coated  $\text{BaTiO}_3$  Nanoparticles, *Materials Letters*, 139, 212–215, **2015**.
20. Shi K., Sun B., Huang X., Jiang P., Synergistic Effect of Graphene Nanosheet and  $\text{BaTiO}_3$  Nanoparticles on Performance Enhancement of Electrospun PVDF Nanofiber Mat for Flexible Piezoelectric Nanogenerators, *Nano Energy*, 52, 153-162, **2018**.
21. An N., Liu H., Ding Y., Zhang M., Tang Y., Preparation and Electroactive Properties of a PVDF/nano- $\text{TiO}_2$  Composite Film, *Applied Surface Science*, 257, 3831–3835, 2011.
22. Abdullah I Y., Yahaya M., HJ Jumali M H., Shan-shool H M., Enhancement Piezoelectricity in Poly (Vinylidene Fluoride) by Filler Piezoceramics Lead-Free Potassium Sodium Niobate (KNN), *Opt Quant Electron*, 48, 45-54, **2016**.
23. Yousry Y M., Yao K., Chen S., Liew, L., Ramakrishna S., Mechanisms for Enhancing Polarization Orientation and Piezoelectric Parameters of PVDF Nanofibers, *Adv. Electron. Mater*, DOI: 10.1002/aelm. 201700562, **2018**.
24. Khalifa M., Deeksha B., Mahendran A., Anandhan S., Synergism of Electrospinning and Nano-Alumina Trihydrate on the Polymorphism, Crystallinity and Piezoelectric Performance of PVDF Nanofibers, *JOM*, 70, 1313-1318, **2018**.

