

## 知识介绍

# 金属及其化合物掺杂 PVDF 介电/压电材料的研究进展

马 驰<sup>1\*</sup>, 潘崇祥<sup>1</sup>, 闫丽玲<sup>1</sup>, 方庆红<sup>1</sup>, 郭 卓<sup>1</sup>, 安然然<sup>2</sup>, 李佳锡<sup>1</sup>

(1. 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142;

2. 沈阳化工大学计算机科学与技术学院, 沈阳 110142)

**摘要:**聚偏氟乙烯(PVDF)是一种具有热电性和压电性的聚合物,由于其具有良好的柔韧性、热稳定性和耐腐蚀性等优点,因此在电子电气领域具有广阔的应用前景,但相对于传统无机类压电材料来说,其介电常数和压电常数仍相对较低,因此提升 PVDF 的压电性能和介电性能已成为目前国内外的研究热点之一。本文对近年来国内外利用金属及其化合物来提高聚偏氟乙烯(PVDF)电性能的方法进行了概述,并对金属及其化合物掺杂 PVDF 的利弊及发展趋势进行了展望。

**关键词:**PVDF; 介电性能; 压电性能; 金属粒子; 金属化合物

## 引言

随着电子和电气等领域的不断发展,电子元器件如微型电容器、随机存储器(RAM)、压敏传感器等不断向大容量、小体积方向发展,这就要求相关材料具有良好的介电性能、压电性能<sup>[1~3]</sup>。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种具有热电性和压电性的聚合物,当 PVDF 晶体构象为  $\beta$  相时, PVDF 表现出很强的压电性<sup>[4, 5]</sup>。此外, PVDF 本身还具有良好的柔韧性、热稳定性、耐腐蚀性和易于加工等优点<sup>[6, 7]</sup>,但是它的介电常数和压电常数相对较低,而且与陶瓷等传统无机类压电材料相比,压电常数仍然偏小,难以满足电子、电气等工业领域对该类材料的使用要求,因此,提升 PVDF 的压电性能和介电性能已成为目前国内外的研究热点之一。在这些研究中,将功能粒子掺杂到 PVDF 基体中来获得具有高介电、高压电性复合材料的研取得了积极进展。本文从金属粒子、金属氧化物和金属酸盐掺杂 PVDF 等几个方面,介绍了高介电和高压电复合材料的研究现状以及未来的发展趋势。

## 1 金属粒子/PVDF 复合材料

近年来已有研究发现, PVDF 与金属粒子组成的共混物在一定程度上能够提高 PVDF 基复合材料的介电性能,如银(Ag)以及镍(Ni)、锌(Zn)等金属粒子掺杂的 PVDF 复合材料在改善材料介电性能的方面均取得了良好效果。

李海蓉等<sup>[8]</sup>以纳米银(n-Ag)和微米银(m-Ag)为填充颗粒,以 PVDF 为基体,通过熔融共混和热压法制备了 n-Ag/PVDF 和 m-Ag/PVDF 复合材料。结果发现,在相同填充量下, m-Ag/PVDF 复合体系的介电常数远小于 n-Ag/PVDF 复合体系的介电常数(如图 1 所示)。尤其是在渗流阈值附近, n-Ag/PVDF 和 m-Ag/PVDF 复合材料的介电常数差距更为显著,分别为 1219 和 165(100Hz)。该研究认为,

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2018. 07. 012

收稿:2017-02-09;修回:2018-04-13;

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51403130),辽宁省自然科学基金(2015020197),辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(LJQ2015089);

作者简介:马驰(1979-),男,副教授,主要从事阻尼材料及功能高分子研究;

\* 通讯联系人, E-mail:lg\_365@163. com.

在相同添加量时, n-Ag 比表面积更大, 尺寸更小, 纳米复合体系的界面面积较微米复合体系的界面面积高一个数量级, 使 n-Ag 粒子与 PVDF 基体结合得更好, 从而提高了界面极化程度(如图 2 所示)。李振强等<sup>[9]</sup>在钛酸钡(BT)/PVDF 两相复合材料的基础上, 通过热压法制备了改性 Ag/BT/PVDF 三相复合材料, 研究了改性纳米银的体积分数对复合材料介电性能的影响(如图 3 所示), 结果表明: 当 BT 与 PVDF 的体积比为 7:3, 改性纳米银的体积分数为 20% 时, 复合材料的介电常数达到了 1355, 相应的介电损耗也增大到 0.32, 并认为纳米银可以在复合材料体系中形成导电网络, 纳米银的含量对介电性能有着重要的影响, 特别是渗流阈值。

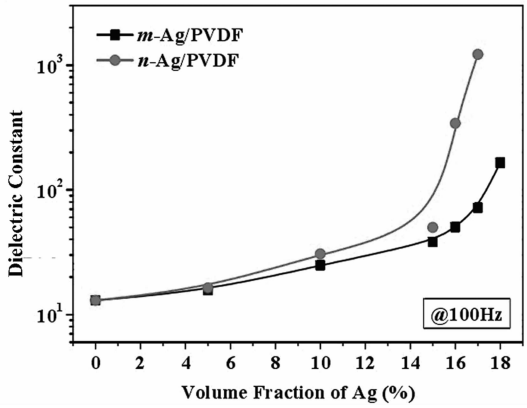


图 1 Ag/PVDF 复合材料的介电常数随 Ag 的体积分数变化曲线<sup>[8]</sup>

Figure 1 Dependence of dielectric constant on the frequency for Ag/PVDF composites with different Ag volume ratios<sup>[8]</sup>

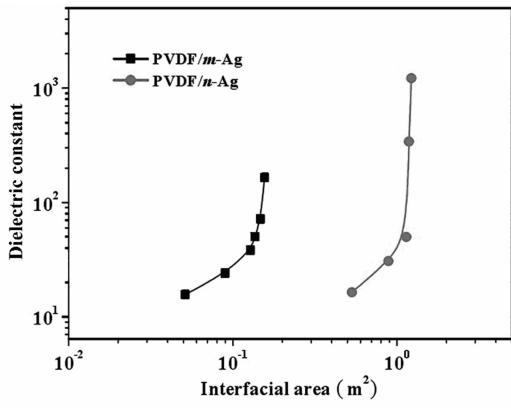


图 2 Ag/PVDF 复合材料的介电常数随界面面积的变化曲线<sup>[8]</sup>

Figure 2 Variation of dielectric constant with interfacial area for Ag/PVDF<sup>[8]</sup>

陈小荣等<sup>[10]</sup>利用简单的物理混合法制备了镍(Ni)/PVDF 复合薄膜, 当 Ni 的体积分数为 20% 时, 介电常数仅为 12, 但将该复合薄膜在 120℃ 拉伸 3 倍时, 其介电常数达到了 220(100Hz), 增长了近 17 倍, 并将这种现象归结于拉伸后产生的渗流效应以及拉伸后 Ni 粒子在聚合物基体内部形成的类似杆状颗粒群网络结构。

Schiřco<sup>[11]</sup>则研究了铜(Cu)粒子掺杂 PVDF 复合材料的电性能, 研究发现 Cu 纳米线的掺杂效果明显优于 Cu 纳米球的掺杂效果, 在 Cu 纳米线的掺杂量仅为 0.02%(质量分数)时, 介电常数便从纯 PVDF 的 12.5 升高到 19.4, 并且随着 Cu 纳米线含量的增加而增加, 而介电损耗则与 Cu 纳米线的含量关联性不大。

Zhou 等<sup>[12]</sup>将球形锌(s-Zn)、片状锌(f-Zn)和核壳结构 Zn@ZnO 三种类型的锌粒子掺杂到聚偏氟乙烯中, 发现几种不同形貌锌粒子掺杂的复合材料其介电常数大小依次为 f-Zn@ZnO>f-Zn>s-Zn@ZnO

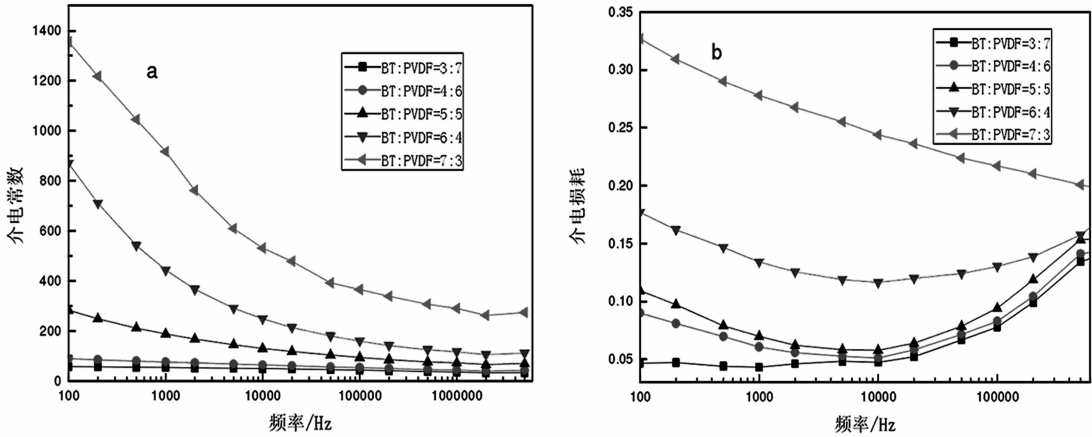


图 3 纳米 Ag 粒子为 20% 时 Ag/BT/PVDF 复合材料的介电性能<sup>[9]</sup>

Figure 3 Dielectric properties of modified Ag/BT/PVDF composites when the volume fraction of nano-Ag is 20%<sup>[9]</sup>

>s-Zn,在低频(1Hz)下,其最大介电常数达到了 569(体积分数为 20%)。与 s-Zn/PVDF、f-Zn/PVDF 相比,由于 Zn@ZnO 可使复合材料产生双界面极化效应,在 Zn@ZnO 填充量较低时,材料便表现出较高的介电性能。

由此可见,将金属粒子掺杂到 PVDF 基体中,会有效地改善 PVDF 的介电性能,在这些金属粒子中 Ag 粒子的掺杂效果最好,并且其添加量达到渗流阈值附近时,材料的介电常数会大幅升高,但不宜添加过量,以免形成导电通路,而使介电损耗增加。此外,金属粒子的形态对材料的介电性能也有一定影响,通常线形粒子好于球形粒子,而且拉伸取向也有助于材料介电性能的提升。

## 2 金属氧化物/PVDF 复合材料

由于金属氧化物具有比表面积大,且易与 PVDF 产生界面极化等优点,因此,将氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)等纳米粒子掺杂到 PVDF 基体中可得到电性能良好的纳米复合材料。

Chilvery 等<sup>[13]</sup>将 ZnO 纳米粒子掺杂到 PVDF 中制备成 ZnO/PVDF 纳米复合薄膜,制备工艺见表 1。图 4 为不同含量 ZnO/PVDF 复合薄膜的温度和介电常数关系曲线,可以看出 ZnO/PVDF 的介电常数随着 ZnO 纳米粒子的含量增大而增大,当加入 ZnO 的体积分数为 8.6%时,ZnO/PVDF 纳米复合材料介电常数( $\epsilon=15.45$ )比原始 PVDF( $\epsilon=7.75$ )提高了近 2 倍。这表明 ZnO 的引入对聚合物基体结构有着积极的影响,并且有助于增强纳米复合材料介电响应和能量储存。Gaur 等<sup>[14]</sup>利用溶液混合法制备出 ZnO 掺杂 PVDF 复合材料,研究表明纳米复合材料的介电常数随着频率的上升而降低,但随着温度和 ZnO 含量的增加而增加。Dodds 等<sup>[15]</sup>采用溶液法制备了 ZnO/聚偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物(PVDF-TrFE)薄膜,结果发现,无论是介电常数,还是介电损耗,掺杂 ZnO 的 PVDF-TrFE 薄膜性能均优于已经商业化的纯 PVDF-TrFE 薄膜性能,并且随着 ZnO 含量的增加,薄膜的最大电压常数也逐渐增加。

表 1 ZnO/PVDF 纳米复合薄膜制备工艺参数<sup>[13]</sup>

Table 1 ZnO/PVDF nanocomposite film fabrication processes<sup>[13]</sup>

| 样品名    | ZnO<br>(g) | PVDF<br>(g) | DMF<br>(mL) | 体积分数<br>(Φ) | 搅拌速度<br>(hrs) | 制备温度<br>(℃) | 样品厚度<br>(cm) |
|--------|------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|--------------|
| PVDF-1 |            | 1           | 10          | 0           | 4.5           | 60          | 0.071        |
| ZnO-2  | 0.1        | 1           | 10          | 3.17%       | 4.5           | 60          | 0.079        |
| ZnO-3  | 0.2        | 1           | 10          | 5.9%        | 4.5           | 60          | 0.0682       |
| ZnO-4  | 0.3        | 1           | 10          | 8.6%        | 4.5           | 60          | 0.089        |

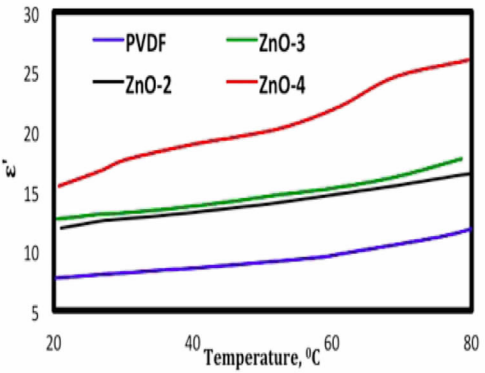


图 4 不同含量 ZnO/PVDF 复合薄膜的温度和介电常数关系曲线<sup>[13]</sup>

Figure 4 Dependence of dielectric constant on temperature for ZnO/PVDF composites with various concentrations of ZnO<sup>[13]</sup>

Wang 等<sup>[16]</sup>利用改进的微乳液法获得了放射状的纳米线氧化锌(R-ZnO)掺杂的 PVDF 复合材料,并将本体氧化锌(B-ZnO)/PVDF 和 R-ZnO/PVDF 复合材料的介电性能进行了详细对比(如图 5 所示)。结果表明,与 B-ZnO/PVDF 相比,R-ZnO/PVDF 的介电性能明显偏高,添加少量的 R-ZnO 便可显著提高聚合物基体的介电常数值,同时 R-ZnO/PVDF 表现出较低的渗流阈值( $f_{R-ZnO}=0.0548$ )。王玉琼、李梦轲等<sup>[17]</sup>将 ZnO 纳米线加入到多壁碳纳米管(MWNTs)/PVDF 中制备了一种新型热电复合材料,研究发现,MWNTs 含量较大的样品,其电导率也比较大,并且随着温度的升高,复合材料的电导率也随之增大。

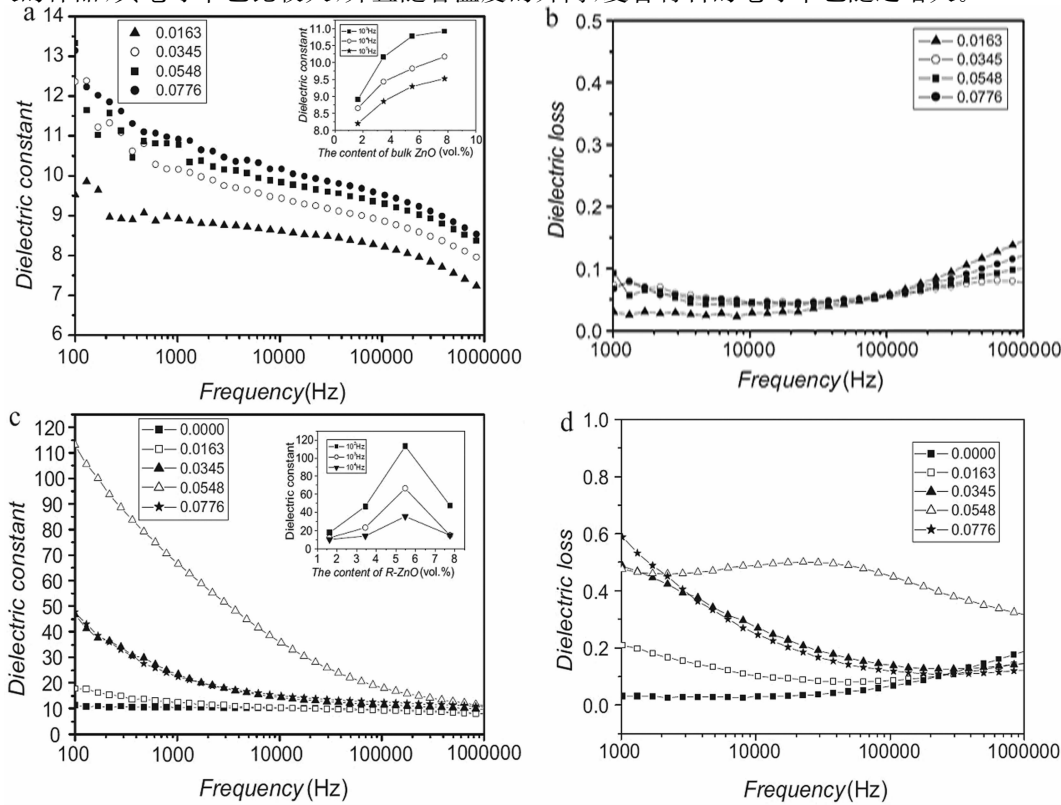


图 5 不同体积比的 ZnO/PVDF 的介电常数与频率的关系图<sup>[16]</sup>

(a)、(b) B-ZnO/PVDF; (c)、(d) R-ZnO/PVDF

Figure 5 Frequency dependency of dielectric constant and dielectric loss of ZnO/PVDF composites with different volume ratios<sup>[16]</sup>

(a)、(b) Bulk-ZnO/PVDF; (c)、(d) R-ZnO/PVDF

Zhao 等<sup>[18]</sup>制备了  $\text{TiO}_2$  或  $\text{SiO}_2$ /聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/PVDF 复合材料,结果表明,在  $\text{TiO}_2$ /PMMA/PVDF 复合材料中,随着  $\text{TiO}_2$  添加量(0~5%)的增加,PVDF 的  $\beta$  相含量由 19% 上升至 43%,从而使 PVDF 的压电性增强,而在  $\text{SiO}_2$ /PMMA/PVDF 复合材料中,随着  $\text{SiO}_2$  加入量(0~5%)的增加, $\beta$  相含量几乎无变化,说明  $\text{SiO}_2$  的加入对 PVDF 的压电性没有改善。Yu<sup>[19]</sup>制备了  $\text{SiO}_2$ /PVDF 复合中空纤维膜超滤膜,XRD 和红外光谱结果表明,PVDF 的晶体结构从  $\alpha$  相过渡到  $\beta$  相,从而 PVDF 的压电性增强。

Yue 等<sup>[20]</sup>制备了三氧化二铁-四氧化三钴( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ )/PVDF 复合材料,发现  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  纳米粒子的加入有助于 PVDF  $\beta$  相的形成,这是因为均匀分散的纳米粒子  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  和聚合物基体间内部强烈的相互作用,促进了 PVDF  $\beta$  相的快速成核以及介电常数的增大,从而提高纳米复合材料介电性能和压电性能。

由此可见,将金属氧化物与 PVDF 进行复合时,可促进纳米复合材料介电性能或压电性能的提高,尤其是金属氧化物促进了 PVDF  $\beta$  相的形成,从而提高了复合材料的压电性能,复合材料的电性能好坏还与金属氧化物的种类、尺寸、含量、温度和频率等密切相关。

### 3 金属酸盐/PVDF 复合材料

金属酸盐,如锆钛酸铅(PZT)、钛酸铜钙(CCTO)、钛酸钡(BT)、钛酸锶钡(BST)等不易加工,却具有介电损耗低、电性能优良、机电耦合系数和介电常数高等优点。为了提高 PVDF 的电性能,研究发现将 PVDF 与金属酸盐复合,通过溶液浇铸、流延、冷压等方法,可提高 PVDF 的介电性能,这也是目前研究最为广泛的提高 PVDF 电性能的方法。

刘卉等<sup>[21]</sup>制备了 PZT/PVDF 0-3 型复合材料,结果表明,在 PZT 质量分数为 90% 时,PZT/PVDF 复合材料的性能最好,其介电常数为 191,压电常数达到 42pC/N。刘小楠等<sup>[22]</sup>采用溶液混合法制备 0-3 型掺杂五氧化二铌( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )的 PZT/PVDF 压电复合材料,研究发现,在溶液混合法制备的样品中 PZT 微粉的分散性最好,但是 PVDF 没有明显的  $\beta$  晶型转变,对复合材料的压电性能影响很小。

王芳芳等<sup>[23]</sup>利用溶液混合后旋转涂覆成膜的方法制成了钛酸铜钙(CCTO)/PVDF 复合材料,研究发现,添加 CCTO 的复合材料膜其介电损耗均小于纯 PVDF 膜,并且随着 CCTO 的加入量逐渐增大,复合材料的介电性也逐渐增大。当 CCTO 加入的体积分数为 40% 时,CCTO/PVDF 的介电损耗为 0.3,介电常数为 42,(如图 6 所示)。此外,王法军等<sup>[24]</sup>也对 CCTO 杂化 PVDF 的介电性能进行了考察,由其组成的复合材料介电常数达到了 81,并采用 Maxwell-Garnett 模型、Jaysundere 模型和 Yamada 模型行对材料介电性能进行了预测。研究发现,由于 Yamada 模型考虑了粒子形状的影响,并且引入了形状因子,因此拟合准确性较好。

Zhou 等<sup>[25]</sup>将 BT 用双氧水处理,制备了 BT/PVDF 复合材料,发现复合材料具有频率和低温依赖性。在室温 100Hz 条件下,BT 的体积分数为 30% 时,BT/PVDF 的介电损耗为 0.06,介电常数为 22。Dang 等<sup>[26]</sup>利用机械混合和流延工艺制备了 BT/PVDF 复合材料,发现 BT 体积分数为 40% 时,复合材料的介电常数达到最大,最大值为 55。林国明等<sup>[27]</sup>利用溶液共混流延法制备了 BT/PVDF 复合材料,结果表明,当 BT 粉体的含量达到 15% 时,BT/PVDF 的介电性能最好,介电损耗为 2.268%,介电常数为 12.41,但是此时复合材料表面有很多空洞,缺陷很多,导致其机械性能较差。

Seol 等<sup>[28]</sup>利用冷压技术制备了改性铌酸钾钠/聚(偏二氟乙烯) $[(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3]$ /PVDF 0-3 复合材料,该材料具有比 PZT/聚合物复合材料更好的压电性能和介电性能。在室温下, $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  与 PVDF 的比例为 7:3 时,体系的相对介电常数达到 166,压电常数为 33pC/N。此外,还发现体系的压电和介电常数随着铌酸钾钠的浓度增加而增加。

Tawansi 等<sup>[5]</sup>利用溶液浇铸法制备了硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )/PVDF 复合材料,研究了  $\text{AgNO}_3$  的质量分数

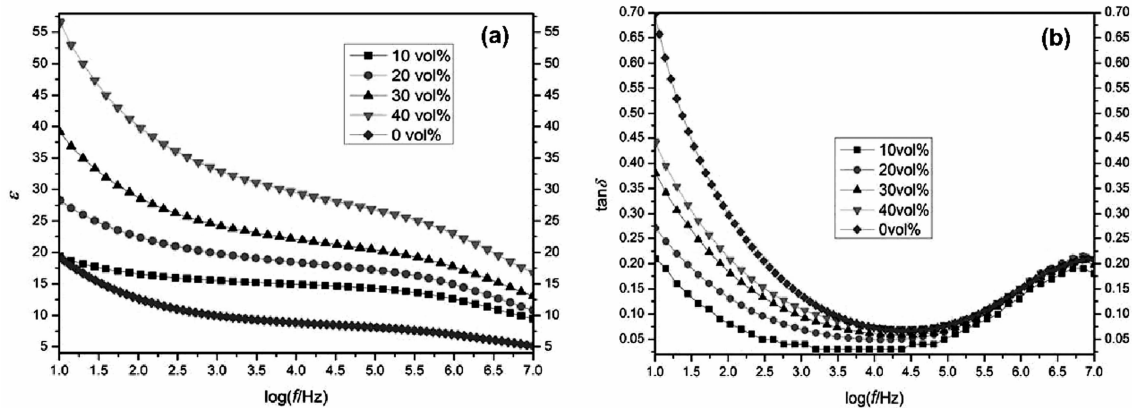


图 6 CCTO/PVDF 复合薄膜介电性能随频率的变化曲线<sup>[23]</sup>

(a) 介电常数; (b) 介电损耗

Figure 6 Frequency dependency of dielectric properties of CCTO/PVDF composites<sup>[23]</sup>

(a) Dielectric constant; (b) Dielectric loss

在 0.001~15% 变化范围内对复合材料中 PVDF  $\beta$  晶型的影响, 结果表明, 当  $\text{AgNO}_3$  的质量分数为 0.5% 时, PVDF 的  $\beta$  相含量最多。同时发现, 氯化钠、氯化镁等一价盐和二价盐的加入也能诱导 PVDF  $\beta$  相的形成。

因此, 由于金属酸盐的介电常数高于 PVDF 的介电常数, 通过适当方法将金属酸盐掺杂到 PVDF 中可提高 PVDF 的介电性能和压电性能。金属酸盐与 PVDF 复合克服了二者的不足, 具有相互补偿的优势, 但是所制成的材料机械性能较低, 容易产生结构缺陷, 且环保压力较大, 某种程度上限制了其应用。

## 4 结束语

现在单一的 PVDF 材料很难满足材料高介电性能和压电性能的需求, 因此, 将不同种类的功能粒子掺杂到 PVDF 基体中制成复合材料, 可以使其满足不同领域的需求。目前研究最为广泛的是将金属酸盐粉体掺杂到 PVDF 基体中, 制成金属酸盐/PVDF 复合材料, 由于金属酸盐的介电常数高于 PVDF 的介电常数, 可提高复合材料体系的介电性能和压电性能。但是金属酸盐粉体有一定污染性, 难以满足越来越高的环保要求, 且金属酸盐与聚合物基体相容性不好, 易引入缺陷, 使材料整体机械性能较差, 限制了该类复合材料薄膜的使用范围; 将金属粒子引入 PVDF 基体中, 尤其是改性金属粒子的掺杂可提高复合材料体系的介电性能, 获得较高的介电常数, 同时金属粒子的尺寸, 界面极化也会对 PVDF 电性能造成严重的影响, 但是关于金属粒子的掺杂对 PVDF  $\beta$  相及压电性影响的报道很少, 需要进行更加深入的研究; 将金属氧化物添加到 PVDF 基体中可获得高介电性能和高压电性能的复合材料, 其介电常数一般低于金属粒子/PVDF 复合材料, 但是金属氧化物掺杂可促进对 PVDF  $\beta$  相的形成, 增加复合材料的压电性能, 同时解决了加工困难、柔韧性差等难题, 具有十分广阔的应用前景。此外, 金属粒子与金属氧化物的共同掺杂和拉伸取向工艺, 有望成为获得兼具更高压电性和更好介电性的关键技术, 而对于压电和介电机理, 仍须从微观结构和界面效应进行深入研究。

## 参考文献:

- [1] Bama G K, Devi P I, Ramachandran K. J Mater Sci, 2009, 44(5): 1302~1307.
- [2] Lang S B, Muensit S. Appl Phys A-Mater, 2006, 85(2): 125~134.
- [3] Zak A K, Gan W C, Majid W H A, Darroudi M, Velayutham T S. Ceram Int, 2011, 37(5): 1653~1660.
- [4] Li Y J, Iwakura Y, Shimizu H. J Nanosci Nanotechno, 2008, 8(4): 1714~1720.
- [5] Tawansi A, Oraby A, Badr S, Elashmawi I. Polym Int, 2004, 53(4): 370~377.

[ 6 ] Benz M, Euler W B. J Appl Polym Sci, 2003, 89(4): 1093~1100.

[ 7 ] Shimizu H, Li Y, Kaito A, Sano H. J Nanosci Nanotechno, 2006, 6(12): 3923~3928.

[ 8 ] 李海蓉. 聚偏氟乙烯基复合材料的结构调控与介电性能研究. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2014.

[ 9 ] 李振强. 改性纳米银/陶瓷/PVDF 复合材料及介电性能的研究. 武汉: 武汉工程大学硕士学位论文, 2015.

[10] Yang W, Yu S, Sun R, Du R. International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, Xi'an, 2010; 460~463.

[11] Schiřco C. Thermal and electrical properties of PVDF/Cu nanocomposites. Aveiro: University of Aveiro, 2011.

[12] Zhou W, Wang Z, Dong L, Sui X, Chen Q. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2015, 79: 183~191.

[13] Chilvery A K, Batra A K, Thomas M. Phys Sci Int J, 2014, 5(4): 734~741.

[14] Gaur M S, Indolia A P. J Therm Anal Calorim, 2011, 103(3): 977~985.

[15] Dodds J S, Meyers F N, Loh K J, Dodds J S. Smart Struct Syst, 2013, 12(12): 55~71.

[16] Wang G, Deng Y, Yan X, Lin G. Adv Funct Mater, 2008, 18(17): 2584~2592.

[17] 王玉琼, 李梦珂, 张天民, 李雅楠, 杨蕊, 付宏波, 孙杰婷, 许宁宁, 王军艳. 中国科学: 化学, 2014, 44(10): 1609~1617.

[18] Zhao X, Zhang W, Chen S, Zhang J. J Polym Res, 2012, 19(5): 1~9.

[19] Yu L Y, Xu Z L, Shen H M, Yang H. J Membrane Sci, 2009, 337(1/2): 257~265.

[20] Yue Y L, Gong Y S, Wu H T, Wang C B, Zhang L M. Phys Chem Chem Phys, 2014, 17(2): 1368~1378.

[21] 刘卉, 刘云飞, 吕忆农, 俞正磊. 南京工业大学学报(自科版), 2016, 38(4): 28~32.

[22] 刘小楠, 杨世源, 毕新利, 王军霞. 功能材料, 2008, 39(3): 406~409.

[23] 王芳芳. CCTO/PVDF 复合薄膜的制备及介电性能研究. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2014.

[24] 王法军, 周东祥, 龚树萍, 郑志平. 材料导报, 2009(10): 11~13.

[25] Zhou T, Zha J, Cui R, Fan B, Yuan J, Dang Z. ACS Appl Mater Inter, 2011, 3(7): 2184.

[26] Dang Z M, Zha J W, Yu Y, Zhou T. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2011, 18(5): 1518~1525.

[27] 林国明. PVDF/陶瓷粉体/碳系填料复合材料的制备及介电性能研究. 上海: 上海师范大学硕士学位论文, 2014.

[28] Seol J H, Lee J S, Ji H N, Ok Y P, Kong G P, Kim K S, Chang Y K, Tai W P. Ceram Int, 2012, 38: S263~S266.

[29] Srivastava A, Jana K K, Maiti P, Kumar D, Parkash O. Mater Res Bull, 2015, 70(3): 735~742.

[30] Wang Y J, Zhai J W, Wang F F, Feng C G. Adv Mat Res, 2014, 989/994: 242~245.

[31] Chen G, Wang X, Lin J, Yang W, Li H, Wen Y, Li L, Jiang Z, Lei Q. J Mater Chem C, 2016, 4(34).

[32] Feng D, Yu K, Wang H. J Adv Phys, 2015, 4: 384~387.

[33] Panda M, Adyam V, Srinivas V, Thakur A K. Carbohydr Polym, 2008, 1003(1): 78~86.

[34] Zhang X, Chen W, Wang J, Shen Y, Gu L, Lin Y, Nan C W. Nanoscale, 2014, 6(12): 6701~6709.

[35] Zheng H, Liu X, Dou X, Chen J. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(1): 146~151.

# Advance on PVDF Dielectric/Piezoelectric Material Hybridized by Metal Particles or Metal Compounds

MA Chi<sup>1\*</sup>, PAN Chong-xiang<sup>1</sup>, YAN Li-ling<sup>1</sup>, FANG Qing-hong<sup>1</sup>, GUO Zhuo<sup>1</sup>,  
An Ran-ran<sup>2</sup>, LI Jia-xi<sup>1</sup>

(1. *School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*; 2. *School of Computer Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a kind of polymer with pyroelectric and piezoelectric properties. It is an ideal candidate material in the electrical and electronic field because of its better flexibility, thermal stability and corrosion resistance and so on. However, compared with traditional inorganic piezoelectric materials, its dielectric constant and piezoelectric constant of PVDF are much lower, so now how to improve the dielectric and piezoelectric properties of PVDF has become one international research hot spot. The recent advance on the methods of improving the dielectric or piezoelectric properties of polyvinylidene fluoride (PVDF) by hybridization of metal particles and metal compounds is reviewed in the paper. Advantages and disadvantages of this method are discussed, and the future research trend of hybrid PVDF for improving the electric properties are prospected meanwhile.

**Key words:** PVDF; Dielectric properties; Piezoelectric properties; Metal particle; Metal compound