复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 4 期 4 月 2021 年
Vol. 38 No. 4 Apr 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.004

聚偏氟乙烯及其共聚物基压电复合材料的研究进展

分享本文

张小芳[1]，夏卫民[*1]，邢俊红[2]，冯焱[1]，逯丹凤[1]

（1. 西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院，西安 710048；2. 西安理工大学 机械与精密仪器工程学院，西安 710048）

摘 要：聚合物压电材料聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物 P(VDF-TrFE)、P(VDF-HFP) 是一类典型的具有压电性的有机高分子材料，它们由于具有良好的力学性能、耐腐蚀性、生物相容性以及易于加工等特点而受到研究人员的广泛关注。但相对于传统无机类压电陶瓷材料来说，聚合物压电材料的压电常数仍相对较低，因此提升这类聚合物压电材料的压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 PVDF 及其共聚物与不同功能材料进行复合来改善其压电性能的方法进行了概述，并对不同类型填料掺杂不同聚合物压电材料的利弊及发展趋势进行了展望。

关键词：聚偏氟乙烯 (PVDF)；P(VDF-HFP)；P(VDF-TrFE)；复合材料；压电材料

中图分类号：TB333；TQ317 **文献标志码**： A **文章编号**： 1000-3851(2021)04-0997-23

Research progress of polyvinylidene fluoride and its copolymer piezoelectric composites

ZHANG Xiaofang[1], XIA Weimin[*1], XING Junhong[2], FENG Yan[1], LU Danfeng[1]

(1. School of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. School of Mechanical and Instrumental Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Polymer piezoelectric materials polyvinylidene fluoride (PVDF) and its copolymers P(VDF-TRFE) and P(VDF-HFP) are typical organic polymer materials with piezoelectric properties. Currently, these materials attract great attention in academic and application area for their good mechanical properties, corrosion resistance, biocompatibility and easy processing. However, compared with the traditional inorganic piezoelectric ceramic materials, the piezoelectric constant of polymer piezoelectric materials is still relatively low, so improving the piezoelectric properties of such polymer piezoelectric materials has become one of the research hotspots at home and abroad. In this paper, the methods of improving the piezoelectric properties by combining PVDF and its copolymers with different functional materials at national and international levels in recent years are summarized, and the advantages and disadvantages of different types of fillers doped with different polymer piezoelectric materials and their development trends are prospected.

Keywords: polyvinylidene fluoride(PVDF); P(VDF-HFP); P(VDF-TrFE); composites; piezoelectric material

随着全球对多功能、便携式、轻量化自供电电子设备的需求的增加，采用具有优异压电性能的材料作为自供电电子设备的核心原材料已成为研究的热点。近年来，国内外学者在聚合物基、陶瓷和两相复合压电材料三大领域做了大量研究工作。聚合物压电材料主要是聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物聚 (偏氟乙烯-三氟乙烯)(P(VDF-TrFE))、聚 (偏氟乙烯-六氟丙烯)(P(VDF-HFP)) 等。因具有

收稿日期：2020-10-14; **录用日期**：2020-11-25 ; **网络首发时间**：2020-12-11 15:28:30
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.004
基金项目：国家自然科学基金 (51773168); 陕西省自然科学基金资助项目 (2020JM-465); 西安市高校人才服务企业项目 (2019217814GXRC 014CG015-GXYD14.9)
通信作者：夏卫民, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为介电高分子及其复合材料 E-mail: xiaweimin@xaut.edu.cn
引用格式：张小芳, 夏卫民, 邢俊红, 等. 聚偏氟乙烯及其共聚物基压电复合材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(4): 997-1019.
ZHANG Xiaofang, XIA Weimin, XING Junhong, et al. Research progress of polyvinylidene fluoride and its copolymer piezoelectric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(4): 997-1019(in Chinese).

具有结构灵活、易于加工、耐溶剂、耐酸碱、耐机械强度等优点，目前已成为被研究最广泛的压电聚合物[1]。然而，与传统无机类压电陶瓷材料相比，单一的聚合物压电材料的压电常数仍然偏小，难以满足换能器、传感器和能量收集器件等自供电电子设备对该类材料的使用要求[2]，因此，提高聚合物压电材料的压电性能已成为目前国内外的研究热点之一。在这些研究中，被广泛使用的研究方法就是将不同种类的功能材料，例如，陶瓷填料、碳基材料 (碳纳米管 (CNTs)、石墨烯 (Gr) 和炭黑)、金属氧化物、金属粒子等掺杂到聚合物基体中来改善聚合物基体自身的压电性能。本文从不同类型功能填料掺杂 PVDF、P(VDF-TrFE)、P(VDF-HFP) 和其他 PVDF 共聚物等几个方面，详细论述了不同种类聚合物基压电复合材料的研究现状及在未来的发展趋势，以期对含氟聚合物基压电材料的研究提供帮助和指导。

1 PVDF 基压电复合材料

目前，聚合物基压电复合材料所使用的基体材料大多是以 PVDF 为主。PVDF 是一种压电性能良好的压电材料，相比于传统的陶瓷压电材料，PVDF 具有压电系数高、生物兼容性好、频响宽、柔韧性高及易加工等优点[3]。此外，PVDF 可以形成多种不同的晶型结构，最常见的晶相 α 相、β 相、γ 相和 δ 相，其中，拥有极性晶体结构的 β 相 PVDF 可以表现出较强的压电性[4]，因此，提高 PVDF 材料压电性能的关键就在于提高 β 相含量。如何有效增加 PVDF 中 β 相含量成为研究的重点，寻找一种能够较大幅度提升 PVDF 材料压电性能的添加材料也是研究的方向之一。PVDF 基压电复合材料，即以 PVDF 为基体，金属氧化物、压电陶瓷、金属粒子、Gr、CNTs 等为填料，将两者进行复合制备出 PVDF 基压电复合材料，能够使聚合物 PVDF 的压电性得到良好的改善。

1.1 金属氧化物

近年来研究表明，金属氧化物掺杂的 PVDF 基复合材料在改善材料压电性能方面取得了良好效果，主要原因在于掺杂的氧化物能够作为 PVDF 的 β 相结晶核或作为成核剂，促进了 β-PVDF 的形成。常用的金属氧化物有 ZnO、TiO_2 等。

Zhao 等[5] 制备了 TiO_2 或 SiO_2/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/PVDF 复合材料，结果表明，在 TiO_2-PMMA/PVDF 复合材料中，随着 TiO_2 含量 (0~5wt%) 的增加，PVDF 基体中的 β 相含量由 19% 增加至 43%，从而使 PVDF 的压电性能增强，而在 SiO_2-PMMA/PVDF 复合材料中，随着 SiO_2 含量的 (0wt%~5wt%) 的增加，β 相含量几乎无变化，说明本研究中 SiO_2 的加入对 PVDF 的压电性没有改善。刘婉婉等[6] 为了提高 PVDF 的压电性能，采用静电纺丝和填料共混法制备了 PVDF/导电二氧化钛 (EC-TiO_2/PVDF) 压电复合纳米纤维薄膜，研究了 EC-TiO_2 含量对纳米纤维膜直径、形貌、结晶形态及 β 相和 γ 相含量的影响。测试结果表明，导电 TiO_2 的添加除了诱导结晶取向，促进更多 β 相和 γ 相的形成，而且有助于将纺丝过程中形成的构相固定起来，从而达到提高产物压电性的目的，使复合纤维薄膜的压电信号从 1.5 nA 以内增至 2.0 nA 以上。

除金属氧化物 TiO_2 颗粒外，Kim 等[7] 采用低温水热法，使氧化锌纳米棒 (ZnO NRs) 在电纺 PVDF 纳米纤维表面生长，制备了一种新型透气 ZnO/PVDF 复合压电薄膜。研究发现，在不影响 ZnO/PVDF 薄膜透气性和柔性的基础上，其压电响应得到了显著改善，ZnO/PVDF 纳米发电机的开路电压是纯 PVDF 纳米发电机的 2.3 倍。Sabry 等[8] 采用静电纺丝法制备了一种包含有 PVDF、ZnO NRs 和钛酸钡纳米球 (BT NS) 的三相复合材料纳米发电机。结果表明，在 1.5 N 的作用力下，纳米发电机的压电输出显著增加到 12 V。Fakhri 等[9] 制备了基于 PVDF 纳米纤维 (PVDF NFs) 和 ZnO NRs 的新型混合压电纳米发电机 (ZnO/PVDF NG)，与原始 ZnO NG 和原始 PVDF NG 相比，由于混合结构中 ZnO 和 PVDF 的极化方向相同，增强了 ZnO/PVDF 复合材料的压电性能，使 ZnO/PVDF NG 的压电输出电流得到了显著改善，如图 1 所示。李静静等[10] 采用静电纺丝法成功制备了高压电 ZnO/PVDF 复合纤维膜并对复合纤维膜压电特性进行了研究。结果表明，ZnO NPs 作为纳米填料分散在 PVDF 中充当了成核剂，可在一定程度上提升 PVDF 纤维膜的结晶度和电活性 β 晶型的含量。此外，ZnO NPs 自身具有压电性，进一步提高了复合材料的压电，当 ZnO NPs 含量为 30wt% 时，复合膜的输出电压可达 60 V，比纯 PVDF 纤维膜提高两倍。

此外，Kar 等[11] 制备了一种基于二维 SnO_2 纳米片和 PVDF 复合材料的新型柔性、轻便、低成本、高性能的压电纳米发电机。研究发现，当 SnO_2 含

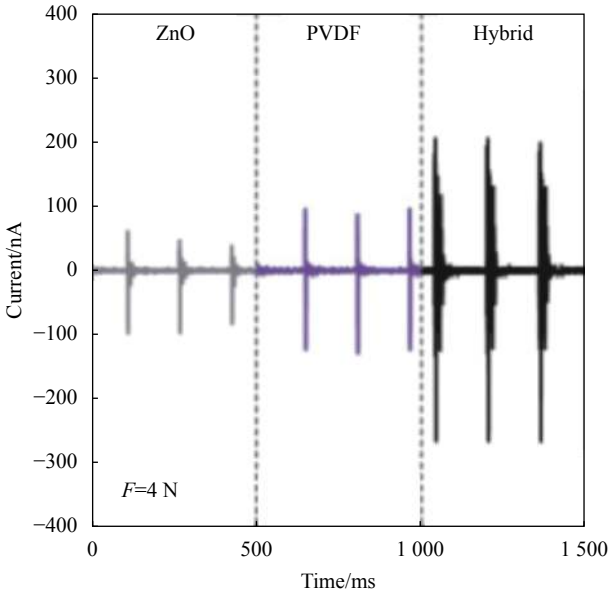

图 1 基于纯聚偏氟乙烯 (PVDF) NFs、纯 ZnO NRs 和复合 ZnO NRs/PVDF NFs 的纳米发电机在外力 4 N、频率 6 Hz 时的输出电流[9]

Fig. 1 Output current of pristine polyvinylidene fluoride (PVDF) NFs, pristine ZnO NRs and ZnO NRs/PVDF NFs hybrid nanogenerator at F=4 N and frequency of 6 Hz[9]

量为 5wt% 时，压电纳米发电机具有良好的压电功率输出，其最大电压为 42 V，电流密度为 6.25 μA/cm^2，输出功率密度达到 4 900 W/m^3，效率为 16.3%。

Yang 等[12] 构建了一种由 MnO_2/Gr/多壁碳纳米管组成的三维混合纳米结构，以提高 PVDF 的压电性能。通过调整复合材料中 MnO_2 的含量，可以获得可调的击穿强度和压电性能。同时，采用该复合材料可以降低高极化电场。纯 PVDF 需要 100 MV/m 的极化电场才能产生良好的压电性能。在较低的极化电场 (50~80 MV/m) 下，纳米复合材料的压电常数 d_{33} 为 17~33 pC/N，是相同极化条件下的纯 PVDF 的两倍。

1.2 压电陶瓷

压电陶瓷，如锆钛酸铅 (PZT)、钛酸钡 (BT)、铌酸钾钠 (KNN) 等虽不易加工，却具有压电性能优异、介电损耗低、机电耦合系数和介电常数高等优点。根据有效介质理论[13]，在聚合物基体中引入高介电常数、高压电常数的陶瓷填料有利于提高复合材料的电性能。这也是目前研究最广泛的提高 PVDF 压电性能的方法。

TIAN 等[14] 通过非溶剂诱导相分离联合高压结晶的两步法制备了一种独特的富含片晶结构的类千层饼状柔性 PZT/PVDF 压电复合传感器，并成功演示了其在指导个性化乒乓球训练中的应用。利用该独特结构所具有的层间电势累积效应和快速的应力释放，该传感器表现出了优异的灵敏度 (6.38 mV/N)，超快的响应时间 (21 ms)，且具有较好的机械稳定性。在此基础上，将其集成在乒乓球拍上，可以准确检测击球的位点和作用力，如图 2 所示，进而反馈运动员的状态并为个性化训练提供指导，展现了巨大的应用前景。蔡振杰等[15] 以超声清洗前后的压电陶瓷 PZT 粉末和 PVDF 为原料，采用流延法制备了 0-3 型 PZT/PVDF 压电复合材料，研究了 PZT 含量和 PZT 颗粒表面附着微粒对压电复合材料性能的影响 (表面有附着微粒 (即超声清洗前) 的压电陶瓷粉所制备的复合材料记为 1#复合材料，表面无附着微粒 (即超声清洗后) 所制备的记为 2#复合材料)。结果表明，压电陶瓷颗粒表面的附着微粒使压电陶瓷颗粒与压电聚合物之间形成了空间电场畸变区，降低了应力场和电场的局部场系数，因此在相同的压电陶瓷粉含量下，1#复合材料的压电常数低于 2#复合材料的压电复合材料的。张艾丽等[16]以 PZT 和钛酸铅 (PT) 陶瓷粉体为填料，PVDF 为基体，采用热压法分别制备了 0-3 型 PZT/PVDF 和 PT/PVDF 压电复合材料。研究表明，随着陶瓷粉体体积分数的增加，复合材料的 d_{33} 值亦呈非线性增大，在体积含量超过 50vol% 时，d_{33} 值迅速增大。这是由于 0-3 型压电复合材料的压电性主要产生于压电陶瓷粉末。在极化过程中，陶瓷颗粒在电场作用下，通过电畴取向产生剩余极化，从而导致压电性的增加。此外，通过将利用两种填料所制备的压电复合材料进行对比，PZT/PVDF 体系的压电性能比 PT/PVDF 体系的要好。Wankhade 等[17] 通过溶液法制备了 PVDF 和 PZT 的纳米复合材料，用于能量收集。通过改变纳米复合材料中 PZT 的浓度，使复合材料的性能最佳，当 PZT 含量为 30wt% 时，最大输出电压为 55 V，输出功率密度为 36 W/cm^2。Chamankar 等[18] 首先采用溶胶-凝胶混合法制备 PZT 陶瓷粒子，然后通过静电纺丝法制备了含有不同 PZT 体积分数 (0.011vol%、0.041vol%、0.096vol%、0.17vol%、0.3vol%、0.37vol%) 的 PZT/PVDF 纳米复合材料柔性压力传感器。结果表明，PZT/PVDF 纳米复合纤维的结晶度和电活性 β 相随 PZT 体积分数的增加而增大，介电常数和压电系数 (如压电系数、压电电压系数、机械品质因数) 逐渐增大，当 PZT 体积分数为 0.37vol% 时，PZT/PVDF 纳米复合纤维能够在 2.125 N 施加力作用下

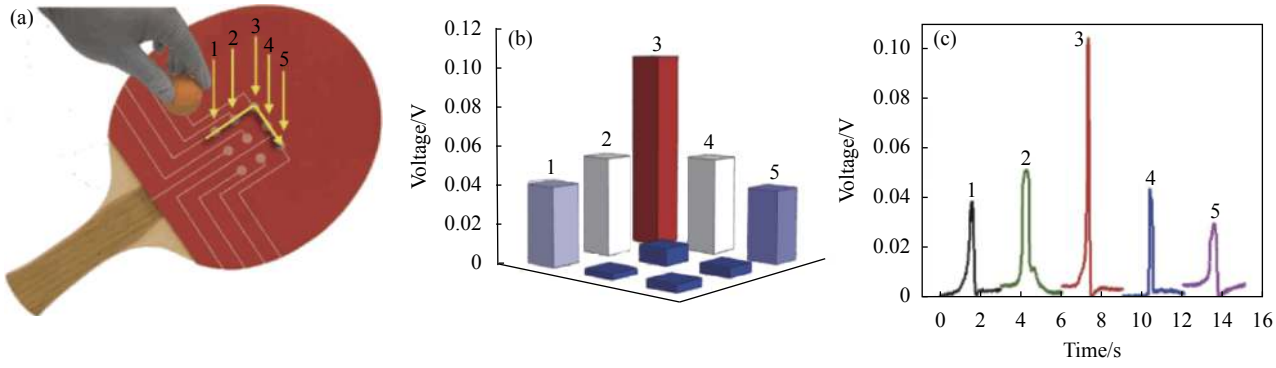

图 2　基于纯 PVDF NFs、纯 ZnO NRs 和复合 PVDF NFs/ZnO NRs 的纳米发电机在外力为 4 N、频率为 6 Hz 时的输出电流[14]

Fig. 2　Output current of pristine PVDF NFs, pristine ZnO NRs and PVDF NFs/ZnO NRs hybrid nanogenerator at F=4 N and frequency of 6 Hz[14]

产生输出电压为 184 mV，比原始 PVDF 纤维 (在 2.4 N 施加力作用下产生的输出电压为 22 mV) 大；输出功率密度为 30.69 W/cm^2，比 PZT 体积分数为 0.011 时的纳米复合纤维的输出功率密度 (18.44 W/cm^2) 高。刘卉等[19] 采用固相法合成 $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (PZT) 陶瓷粉体，并以 PVDF 为基体，分别采用常压和热压法制备了 0-3 型 PZT/PVDF 压电复合材料，研究了制备方法、PZT 体积分数、极化条件对复合材料介电、压电性能的影响。在 PZT 含量为 90vol% 时，复合材料性能较好，介电损耗 (tanδ) 为 1.7%，相对介电常数 (ε_r) 为 191，d_{33} 为 42 pC/N，这是因为陶瓷填料的电性能和含量决定了复合材料的电性能，所以随着 PZT 含量的增加，复合陶瓷的压电性能也随之提高。陆翠敏等[20] 采用固相法制备了 0-3 型 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.05}Zr_{0.47}Ti_{0.48}O_3$/PVDF (PZNZT) 压电复合材料。研究了 PZNZT 含量对复合材料相、微观结构和性能的影响。研究表明，不同含量 PZNZT 与 PVDF 形成的显微结构不同，不同的显微结构又会使复合材料在极化电场中呈现出不同的串、并联电路。95wt%PZNZT/5wt%PVDF 复合材料在极化后电性能最好，其中，介电常数为 116，介电损耗为 0.04，压电常数为 48 pC/N，机电耦合系数为 0.28。原因在于 PVDF 含量较低时构成的并联电路有利于复合材料压电性能的提高，反之 PVDF 含量较高时构成的串联电路不利于复合材压电性能的提高。张剑等[21] 采用流延法制备了含有不同 PZT 体积分数的 0-3 型 PZT/PVDF 压电复合材料，研究了 PZT 含量对复合材料压电性能的影响。结果表明，随着 PZT 体积分数的增大，复合膜的 d_{33} 也逐渐增大，但随后又出现下降趋势，当体积分数为 70vol% 时，压电常数达到最大值 26.5 pC/N。这是由于随 PZT 含量提高其压电性能增大，但是提高到一定程度后，由于 PVDF 的含量过低，陶瓷相之间的结合较松散，两相界面结合变差从而影响材料的极化性能，降低了复合材料的压电性能。

Bairagi 等[22] 通过将不同百分比的 KNN 纳米棒加入到 PVDF 基体中，研究了 KNN 纳米棒对 PVDF 基纳米复合膜柔性压电纳米发电机能源收集效率的影响。结果表明，加入 10wt%KNN NRs 的纳米复合膜具有最大的介电常数和剩余极化值，分别为~23 和 145.0×10^{-3} μC/cm^2。此外，10wt%KNN/PVDF 基纳米发电机可产生 3.4 V 的输出电压和 0.100 μA 的电流，而纯 PVDF 薄膜基纳米发电机的输出电压和电流分别为 1.2 V 和 0.051 μA。Bairagi 等[23] 制备了一种基于纤维纳米复合材料的柔性纳米发电机。纳米发电机以 PVDF 为基体、KNN NRs 为填充材料，采用双螺杆熔融纺丝法制备了不同比例 KNN 纳米棒的 KNN NRs/PVDF 复合细丝。研究发现，KNN NRs 含量为 4wt% 时，复合细丝表现出较高的 β 相含量值。此外，基于 4wt%KNN NRs/PVDF 复合细丝的纳米发电机的介电常数为 175，输出电压为 3.7 V，输出电流为 0.326 μA。Yu 等[24] 采用固相法合成了 $(K_{0.475}Na_{0.495}Li_{0.03})NbO_3$-$0.003ZrO_2$(KNNL-Z) 陶瓷，并以 PVDF 和 KNNL-Z 陶瓷为原料，采用热压法制备了 (KNNL-Z)/PVDF 复合材料，研究了陶瓷含量对 0-3 型 (KNNL-Z)/PVDF 复合材料晶体结构、形貌、密度、介电和压电性能的影响。研究发现，加入 80wt% 的 KNNL-Z 后，室温下介电常数达到 272 (100 Hz)，压电系数为 39 pC/N。Bairagi 等[25] 将通过经硅烷改性 KNN 加入到 PVDF 基体中制备了电纺纳米复合材料，开发了一种独特的压电纳米发电机。结果表明，基于 3wt%SM-KNN/PVDF 纳米复合材料的压电纳米发电

机可产生~21 V 的输出电压、~22 mA 的电流和~115.5 mW/cm^2 的功率密度，明显高于未对 KNN 进行表面改性前制备的 PVDF/KNN 压电纳米发电机。Seol 等[26] 利用冷压技术制备了 0-3 型 $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})$-$(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$/PVDF 复合材料，该材料具有比 PZT/聚合物复合材料更好地压电性能。在室温下，当$(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 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 33 pC/N。此外，还发现该体系的压电和介电常数随着 KNN 的浓度增加而增加。

Patra 等[27] 采用流延法和热压技术制备了经聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 改性 BZT/PVDF 纳米复合材料，结果发现，经 PVP 改性后的陶瓷粉体分散性增强，在 PVDF 基体中分散均匀，有助于提高压电输出性能，输出直流电压 6 V，短路电流 94 μA。Zhao 等[28] 采用溶剂蒸发工艺制备了 BT NPs 和 PVDF 的复合膜 (BT NPs/PVDF)，BT NPs 在 PVDF 基体中均匀分布，形成了均匀的定向膜结构。采用这种具有特殊定向膜结构的 BT NPs/PVDF 复合薄膜制备的纳米发电机，在 10 MPa 的应力下，短路电流高达 1 500 nA，开路电压高达 150 V，可以直接点亮三个 LEDs 灯。Hu 等[29] 基于制备不同复合层实现协同效应的策略，制备了由一半 BT 纳米粒子 (BT NPs) 及 PVDF 层和一半纯 PVDF 层组成的双层 (DL)PVDF 基纳米复合材料。作为比较，也制备了含有相同厚度和含量的纯 PVDF 单层 (SL) 薄膜。结果表明，由 DL 纳米复合薄膜制成的压电纳米发电机 (PENG) 器件，其压电输出大于由 SL 纳米复合薄膜制成的 PENG 器件的压电输出。当 BT NPs 含量为 20vol% 时，DL 膜具有优良的综合性能，输出电压为 6.7 V，输出电流为 2.4 A，具有较好的延展性和输出稳定性。ZHU 等[30] 设计并制备了一种基于同轴核壳结构 (芯部是高压电系数的 BTO 纳米颗粒，壳部是氧化石墨烯 (GO) 纳米片掺杂的 PVDF 纤维) 压电纤维的形状自适应性电子皮肤，以自供电方式模拟人体的体感系统。研究表明，所制备的电子皮肤具有优异的传感性能，在 80~230 kPa 的压力区间内，可以实现 (10.89±0.5) mV/kPa 的力学灵敏度，如图 3 所示。这种新型形状自适应性纤维电子皮肤在运动医学、人机交互系统、智能机器人、智能假肢等领域具有广阔的应用前景。

夏毓霜等[31] 采用静电纺丝技术制备出了高压电性的 PVDF/$NaNbO_3$ 复合纤维膜并探究了两种

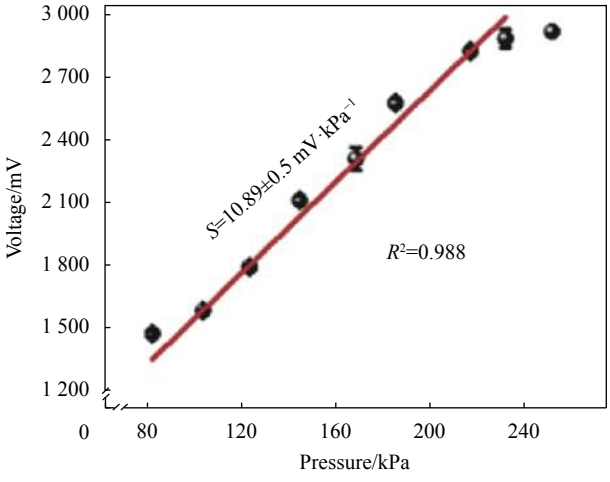

图 3 施加压力数值大小对输出电压的影响
(直线对应线性拟合函数，代表电子皮肤的灵敏度)[30]

Fig. 3 Output voltage as a function of the applied pressure (Straight line corresponds to the linear fitting function, demonstrating the sensitivity of electronic skin)[30]

不同形貌铌酸钠 (立方体和棒状) 及不同添加量对于复合纤维膜结晶结构和压电性能的影响。结果表明，加入适量的不同形貌的 $NaNbO_3$ 均可以在一定提高 $NaNbO_3$/PVDF 复合纳米纤维膜中电活性 β 相的含量，并且作为成核剂有助于 PVDF 的结晶，其中立方体形貌铌酸钠颗粒作用效果更明显。当立方体状铌酸钠质量分数为 9wt% 时，复合纤维膜的 β 晶型相对含量达到 81.49%，开路电压和短路电流达到了 2.79 V 和 0.75 μA，与纯 PVDF 纤维膜的 1.17 V 和 0.08 μA 相比有显著的提高。

1.3 金属粒子

金属粒子也是常用于增强 PVDF 压电性能的功能填料之一，如 Cu、Li 和 Ag 等金属粒子掺杂的 PVDF 基复合材料在一定程度上也能够提高纯 PVDF 体的压电性能。

Shin 等[32] 采用无铅压电纳米颗粒和 PVDF 制备了带有浮动电极 Cu 的柔性压电能量收集器 (FPEHs)。结果表明，在 BZT/BCT/PVDF 复合膜中引入浮动电极 (Cu) 后，电荷更容易被吸引到压电能量收集器的电极上，从而促进电荷在电极上的聚集，使所制备的 FPEHs 表现出高的压电输出性能，具有较高的能量密度 (2.79 mJ/cm^3)。

Jin 等[33] 研究了 Co、Na、Ag 和 Li 掺杂 ZnO/PVDF 的复合材料的输出电压，发现在相同的实验条件下，Li-ZnO 器件产生的峰值电压最大 (3.43 V_{pp})，约为纯 ZnO 器件的 9 倍，其中 Co-ZnO 为 1.2 倍，Na-ZnO 为 4.9 倍，Ag-ZnO 为 5.4 倍。此外，研究了

Li-ZnO 掺杂比的影响，发现 5wt% 的掺杂比对输出电压的影响最佳。

Dudem 等[34] 通过将具有微石结构的钛酸钡 (BTO MSs)、银纳米线 (Ag NWs) 和 PVDF 进行复合制造出高柔性压电纳米发电机 (PNG)。研究了 BTO MSs 和 Ag NWs 对 PVDF 基压电纳米发电机压电性能的影响。发现 Ag NWs 在 Ag/BTO/PVDF PNG 中作为导电填料并起到分散 BTO 粒子的作用。此外，Ag/BTO/PVDF PNG 具有高的柔性和灵敏度，能够从机动车辆运动中有效获取机械能并转化成较高的电压输出，其最大输出功率密度值为 9.86 mW/m^2。

1.4 碳基材料

Gr、还原氧化石墨烯 (RGO)、碳纳米纤维 (CNF) 和 CNTs 等是一类典型的低维碳基材料。其中，CNTs 和 Gr 受到同行的高度关注：C 原子的 sp^2 杂化使其具有高的载流子迁移率和电导率[35]；大的比表面积，更有利于构建导电网络，可以降低内阻，有利于压电纳米发电机获得较好的压电输出性能。此外，这类碳基材料在复合材料中还能够起到增加聚合物 β 相含量的作用，从而增强 PVDF 的压电性能。

Wang 等[36] 以水热法合成的 BTO 纳米线，以该纳米线为填料制备了 BTO/PVDF 基压电纳米发电机。此外，还加入 CNTs 用以改善纳米发电机的压电输出性能。研究发现 BTO/CNTs/PVDF 基纳米发电机的最高输出电压密度为 7.3 V/cm^2，电流密度为 3.3 nA/cm^2。Krishnaswamy 等[37] 以 PVDF 为基体，BT 和 CNTs 为填料，制备了 PVDF 基压电复合材料，研究了 PVDF 基压电复合材的压电性能。结果表明，BT 的加入改善了复合材料内部的电场，特别是在低 BT 浓度下具有显著的优势；此外，由于 CNTs 是一种导电填料，基于逾渗理论[38]，导电填料添加到聚合物基体中，会在渗流阀值附近获得的突变升高的介电性能，从而具有导电填料量更少、介电损耗更低的优点。当所加 CNTs 的量达到其渗流阈值时，基体所占面积减少，填料之间相互接触，填料与基体接触面形成传到通路，即产生逾渗效应，使复合材料的电性能发生明显变化，从而获得了明显改善的压电性能。

Kumar 等[39] 利用静电纺丝法制备了 CNF/PVDF 复合纳米纤维，CNF 和后续电极化步骤的协同效应可将复合纳米纤维的压电性能提高 5 倍以上。与其他含量 CNF 纳米纤维相比，0.5wt%CNF 纳米纤维具有较高含量的 β 相和较好的压电性能，最大开路电压达到 (5.80±0.17) V，短路电流 (1.2±0.1) μA。

Shi 等[40] 通过使用包含有 BT NPs、石墨烯纳米片 (Gr ns) 和 PVDF 的静电纺纳米复合纤维垫制备出柔性压电纳米发电机，研究了 BT NPs 和 Gr ns 对 PVDF 基纳米复合纤维压电性能的影响。结果表明，Gr ns 和 BT NPs 的加入使纳米发电机的输出电压得到了有效提升。此外，PENG 能从人体运动中获取电能，在手指按压动作下产生 112 V 的高压，可直接点亮 15 个发光二极管和驱动一块商用电子表。汤健等[41] 首先采用不同粒径的 PZT 陶瓷制备了 0-3 型 PZT/PVDF 压电复合材料。当 PZT 平均粒径为 1.22 时，复合材料的压电应变常数达到最大值。然后采用流延法制备了不同 Gr 含量 (0wt%~0.9wt%) 的 0-3 型 PZT-Gr/PVDF 三相压电复合材料，当 Gr 含量为 0.6wt% 时，压电常数达到最大值，d_{33}=29.2 pC/N，比未掺杂 Gr 的复合材料高出 24.36%，如图 4 所示。Lee 等[42] 研究了 RGO 对 PVDF 薄膜介电性能和压电性能的影响。当 RGO 的加入量为 0.25wt% 时，相比于纯的 PVDF 膜，RGO/PVDF 复合薄膜的介电常数提高了 4 倍，压电常数 d_{33} 从 13 增加到 25 pC/N，提高了 2 倍。Abolhasani 等[43] 采用静电纺丝技术制备了不同 Gr 含量的 PVDF 基纳米复合纤维。可以观察到，相比于纯 PVDF 纳米纤维，少量 Gr(0.1wt%) 的加入显著提高了纳米纤维的 β 相含量 F(β) 和开路电压，F(β) 从 77% 增加至 83%，开路电压从 3.8 V 增至 7.9 V。Yang 等[44] 采用了由 CNTs、Gr 和 MnO_2 组成的新型三维纳米管 (3D-nf) 为纳米填料，PVDF 作为基体，采用静电纺丝、热压和轧制技术设计制备了基于多层组分梯度 (CGM) 结构的 3D-nf/

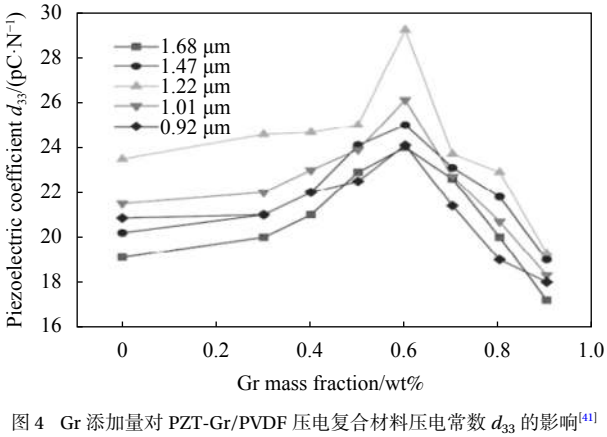

图 4 Gr 添加量对 PZT-Gr/PVDF 压电复合材料压电常数 d_{33} 的影响[41]

Fig. 4 Effect of Gr addition on piezoelectric coefficient d_{33} of PZT-Gr/PVDF piezoelectric composite[41]

PVDF 纳米复合材料。结果表明，通过对 CGM 结构的调整和优化，3D-nf/PVDF 纳米复合材料的击穿强度和输出性能均有显著提高，在频率为 14 Hz，应变为 729×10^{-6} 时，最大输出电压达到 11 V，功率密度为 72 mW/cm^3。

1.5 其他填料

与压电陶瓷、碳基材料、金属粒子、金属氧化物等这些填料粒子相比，向 PVDF 基体中加入纳米粘土 (硅铝酸盐)、纳米 SiO_2、吸湿稀土镱盐、有机硅酸盐 (OS)、极性添加剂 $BiCl_3$ 等功能填料，也能在一定程度上增加 β-PVDF 的形成，从而使 PVDF 基压电复合材料的压电性能得到改善。

Tiwari 等[45] 以不同含量的纳米粘土 (硅铝酸盐) 为填料，PVDF 为基体，利用静电纺丝法制备了复合纳米纤维，并在制备过程中优化了工艺条件，获得了质量较好的纳米纤维。随后利用所制备的压电器件测量人体不同动作所产生的压电响应，结果表明复合纳米纤维的压电响应时间约为 100 ms，比原始 PVDF 纤维的响应时间少了 50 ms。此外，使用复合纳米纤维制成压电器件具有很好的压电输出性能，输出电压为 70 V，功率密度为 68 mW/cm^2。

FU 等[46] 率先开发出一种具有优异服役特性的极性纳米棒填料织构化柔性压电复合材料。在能量收集材料设计理论指导下，以熔盐化学合成的具有单轴强极性的 $BaTi_2O_5$ 纳米棒为填料，PVDF 为基体，通过热压取向工艺将 $BaTi_2O_5$ 纳米棒定向排列于聚合物基体中，构建出具有高换能系数的织构化柔性 $BaTi_2O_5$/PVDF 压电复合材料。研究发现，以该材料制作的悬臂梁式柔性压电能量收集器，在严苛的振动条件下 (10 g 加速度) 表现出高能量密度 27.4 μW/cm^3。更重要的是，即使经过长时间的振动周期循环 (~330 000)，柔性压电能量收集器仍能保持其发电特性而不劣化，如图 5 所示。

Li 等[47] 利用静电纺丝法和电喷雾法设计制备了三维多层 (压电 PVDF 纳米纤维垫 (压电层)、PPy/PVDF 纳米纤维垫 (上、下电极层) 及 $CsPbBr_3$/PVDF 珠状颗粒 (压电层)) 纳米纤维垫基压电纳米发电机。结果表明，与普通三层 PVDF 纳米纤维垫 (压电 PVDF 纳米纤维垫 (压电层)、PPy/PVDF 纳米纤维垫 (上、下电极层))PNG 相比，基于三维多层 NFMs 的 PNG 的压电输出电压从 6.79 V 增加到 10.3 V，电流密度从 0.88 μA/cm^2 增加到 1.29 μA/cm^2。

赵旸周等[48] 通过将纳米 SiO_2 粒子加入到 PVDF 基体中，采用流延法制备出了 SiO_2/PVDF 复合薄膜。然后使用电子式万能拉伸试验机进行高倍率单轴拉伸增加复合材料中的 β 相含量，并且在高压下将复合膜进行极化。研究中对压电复合材料薄膜的性能进行了一系列测试，分析了纳米 SiO_2 颗粒含量对 SiO_2/PVDF 薄膜开路电压的影响规律。结果表明，添加的纳米 SiO_2 颗粒可以成为 β 相 PVDF 的结晶核，在拉伸过程中促进晶相转换，生成更多的 β 相 PVDF，可以显著提高 PVDF 基复合材料的压电性能。此外，由于 SiO_2/PVDF 薄膜为柔性材料，因此可以被更方便地应用于环境小能量采集或者自我供能的可穿戴装置。

Chen 等[49] 通过向 PVDF 基体中加入极性添加剂 $BiCl_3$，利用静电纺丝法制备出了 $BiCl_3$/PVDF 纳

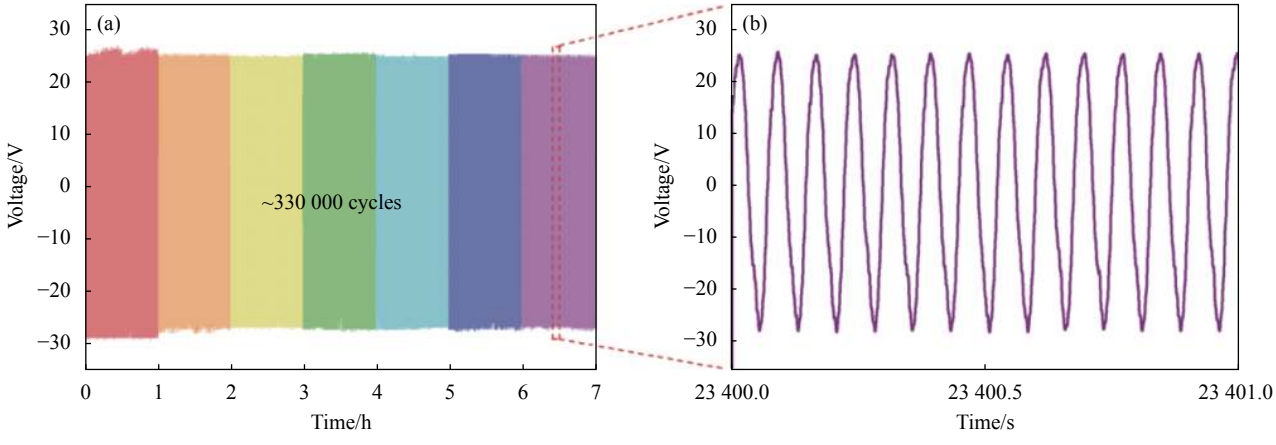

图 5 5vol%$BaTi_2O_5$/PVDF FPEH 在悬臂振动条件下的稳定性和耐久性测试结果 (a) 和所选区域的放大视图[46] (b)

Fig. 5 Stability and durability test results of the 5vol%$BaTi_2O_5$/PVDF FPEH under cantilever vibration condition (a) and magnified view of the selected regions (b)[46]

米纤维复合薄膜，研究了复合薄膜的压电性能。结果发现，$BiCl_3$ 的掺杂可以增加 $BiCl_3$/PVDF 纳米纤维复合膜的 β 相含量，从而增强压电纳米发电的的输出性能。此外，基于 $BiCl_3$/PVDF 复合膜制备的压电纳米发电机在垂直振动条件下，输出电压达到 1.1 V，是纯 PVDF 膜压电纳米发电机的 4.76 倍。

He 等[50] 采用熔融共混法制备了含 2wt% 和 4wt%OS 的 OS/PVDF 复合材料，并对纯 PVDF 及两种具有不同 OS 含量的复合材料进行拉伸实验，将最终样品记作 s-PVDF，s-POS2 和 s-POS4。研究发现，s-POS4 复合材料的压电常数 d_{33} 和热释电系数均高于 s-PVDF，s-POS2 这两种材料，如图 6 所示，当 OS 含量为 4wt% 时，复合材料的压电常数 d_{33} 为 (−22.2±1.6) pC/N，比纯 PVDF 高 83.5%。

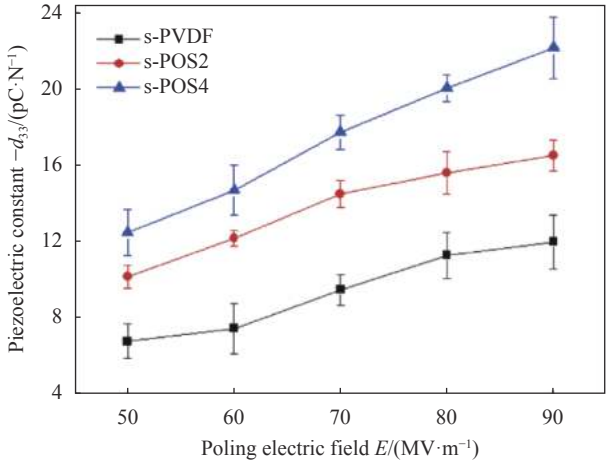

图 6　s-PVDF、s-POS2 和 s-POS4 的压电常数 d_{33} 值与极化电场的关系[50]

Fig. 6　Piezoelectric constant d_{33} values of s-PVDF, s-POS2, and s-POS4 as a function of poling electric filed[50]

Ghosh 等[51] 通过将吸湿稀土镱盐加入 PVDF 中，以制备具有局部取向 CH_2/CF_2 偶极子的多孔 Yb^{3+}/PVDF 复合膜。研究发现，利用 Yb^{3+}/PVDF 复合膜制备的铁电纳米发电机 (FTNG) 具有优良的压电输出性能，如图 7 所示。此外，其能量转换效率约为 2.4%，输出功率密度为 1 μW/cm^2。此外，FTNG 可为电容器充电并驱动一些电子产品，如数字手表、led 灯等。

综上可见，将不同功能填料掺杂到纯 PVDF 基体中，在一定程度上均能够有效改善 PVDF 的压电性能。在这些功能填料中，压电陶瓷填料的掺杂效果较好，主要是由于传统压电陶瓷自身的压电性优于 PVDF。但无论选择哪一种填料，添加量均不宜过大，以免超出基体与填料两者界面之间相容性值，从而将缺陷引入复合材料中，使材料电性能受到影响。此外，压电复合材料的制备工艺方法对材料的压电性能也有一定影响，在众多成型工艺中，通常利用静电纺丝法制备的纳米纤维复合膜比采用溶液浇铸、流延、冷压等方法制备的复合材料的压电性能更好。

2　P(VDF-HFP) 基压电复合材料

相比于 PVDF 及其他共聚物，P(VDF-HFP)) 具有较高的压电应变常数 ($|d_{31}/d_{33}|>1$)、机电耦合系数 (k_{31}=0.187)。此外，P(VDF-HFP) 共聚物中 HFP 组分的加入大大改善了的材料的机械柔性，如传统 PVDF 薄膜的弹性模量约为 2 200~2 600 MPa，因此仅具有约 25 pm/V 的逆压电系数 d_{33}，而共聚物 P(VDF-HFP) 薄膜的弹性模量为 360~440 MPa，其逆压电系数远高于 PVDF。因此，将 P(VDF-HFP) 作为压电复合材料的基体，通过与铁酸盐、炭黑、压电陶瓷、金属氧化物、金属盐离子和金属粒子等不同功能填料进行复合，能够在改善压电材料压电性能的同时，也能改善材料的机械柔性，便于制备柔性电子器件。

2.1　氧化物

金属氧化物 ZnO 是直接带隙 II-VI 族半导体，具有耐高温高压、低噪声材料来源丰富及价格低廉等优点。作为一种典型的非对称晶体结构的压电材料，ZnO 具有很强的自发极化，利用其制成的薄膜也具有较好的压电性，因此，ZnO 被广泛选择作为提升聚合物 P(VDF-HFP) 压电性能的填料。

Ponnamma 等[52] 以压电聚合物 P(VDF-HFP)、纤维素纳米晶 (CNC, 2wt%) 和掺杂铁的纳米 ZnO (2wt%) 为原料制备了呈双层结构的复合纤维薄膜：一侧为 CNC/P(VDF-HFP) 复合材料，另一侧为掺铁 ZnO/P(VDF-HFP) 复合材料。基于该铁电聚合物复合材料的压电纳米发电机最大输出电压为 12 V，输出电流密度为 1.9 μA/cm^2，比纯的 CNC/P(VDF-HFP) 和 ZnO/P(VDF-HFP) 高 60 倍和 2.3 倍。Mahanty 等[53] 利用 ZnO 纳米颗粒 (NPs) 蚀刻的多孔驻极体聚 P(VDF-HFP) 膜制备了一种柔性海绵状纳米发电机 (FSNG)，无需任何极化处理。它比纯 P(VDF-HFP) 膜具有更好的介电性能和铁电性能。在应力值为 0.36 MPa 的反复机械冲击下，FSNG 的开路电压 (V_{oc}) 为 9 V，短路电流 (I_{sc}) 为 1.3 mA/cm^2，功率密度 (P) 为 1.21 mW/cm^2，能量转换效率为 0.3%，可直接驱动多个电子产品。Phooplub 等[54]

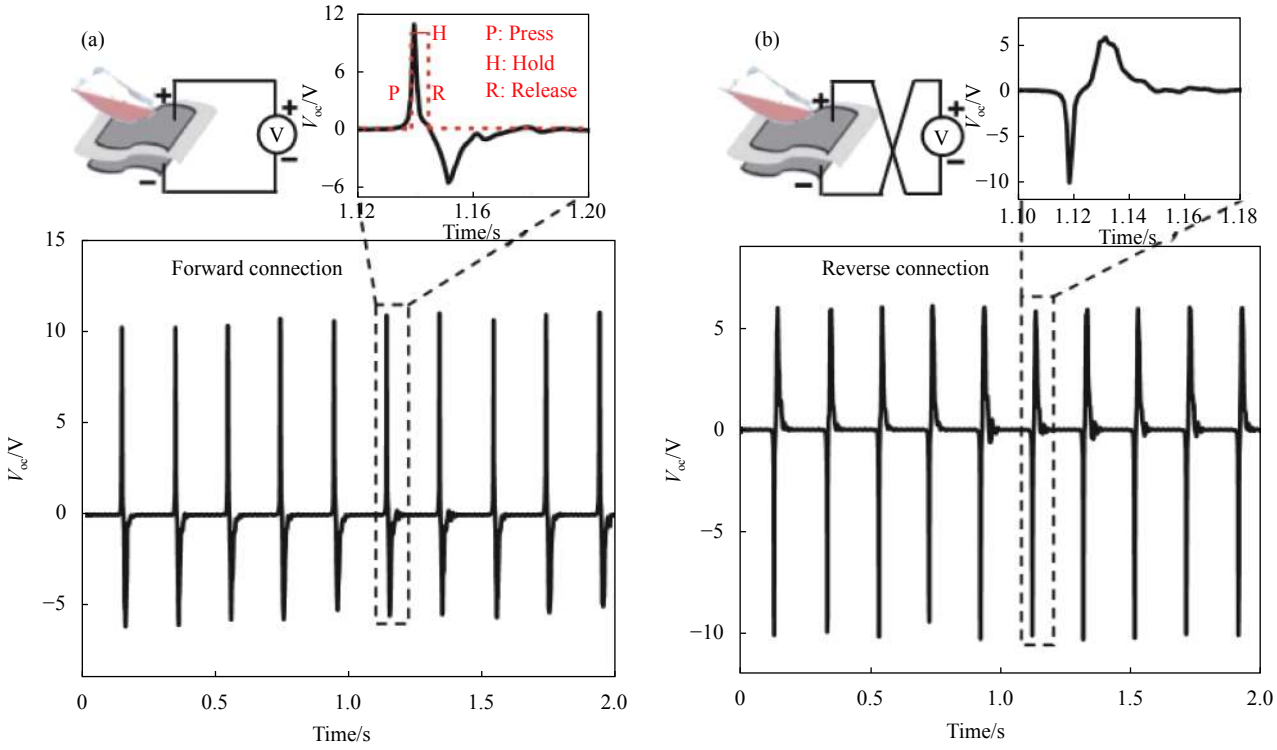

图 7　正接 (a) 和反接 (b) 时 FTNG 在指击模式下的开路输出电压 (V_{oc})[51]

Fig. 7　Open-circuit output voltage (V_{oc}) from FTNG under finger tapping mode in forward (a) and reverse (b) connections[51]

通过将聚合物 P(VDF-HFP) 与不同形态的 ZnO(即 NPs、NRs 和 MRs) 结合制备出 ZnO/P(VDF-HFP) 复合材料，研究了 ZnO 粒子掺杂 P(VDF-HFP) 复合材料的电性能。研究发现 ZnO 粒子的加入能够轻微改变聚合物的结晶度并明显地将弹性提高到最佳值。对于 ZnO NPs 和 ZnO NRs 两种情况，当 ZnO 浓度为 2wt% 时，聚合物基膜的电活性相都得到了增强，其中，当悬臂振动为 32 Hz 时，掺杂 2wt%ZnO NRs 的复合材料的开路电压输出和能量收集性能最佳，如图 8 所示，能够在较低的振动水平上收集机械能。Tohluebaji 等[55] 以 P(VDF-HFP) 为基体，ZnO 纳米粒子为填料，采用静电纺丝技术制备了含有不同浓度 ZnO 纳米粒子 (0wt%~20wt%) 的 ZnO/P(VDF-HFP) 纳米复合纤维。结果表明，在纯 P(VDF-HFP) 纳米纤维中，电纺丝过程能够使 72.58% 的非极性 α 相转化为电活性 β 相。而在含有 15wt% ZnO 填料的样品中，发现最大的 β 相含量达到 75.8%。此外，在含 20wt%ZnO 的 P(VDF-HFP) 纤维中，晶区的 β 相含量最高。

2.2　压电陶瓷

具有高介电常数、高压电常数的压电陶瓷填料 PZT、BT 等常被选择作为填料与 P(VDF-HFP) 进行复合，用来改善 P(VDF-HFP) 材料的压电性能。

Shin 等[56] 报道了一种用于高性能压电纳米发电机 (NGs) 的 $BaTiO_3$/P(VDF-HFP) 复合薄膜形成工艺。通过优化工艺，制备的 $BaTiO_3$/P(VDF-HFP) NGs 具有良好的压电输出性能。在垂直于表面的压缩力为 0.23 MPa 时，测量的开路输出电压和短路电流分别大于 110 V 和 22 μA，对应的峰值输出功率密度为 0.48 W/cm^3。Yang 等[57] 首先将 P(VDF-

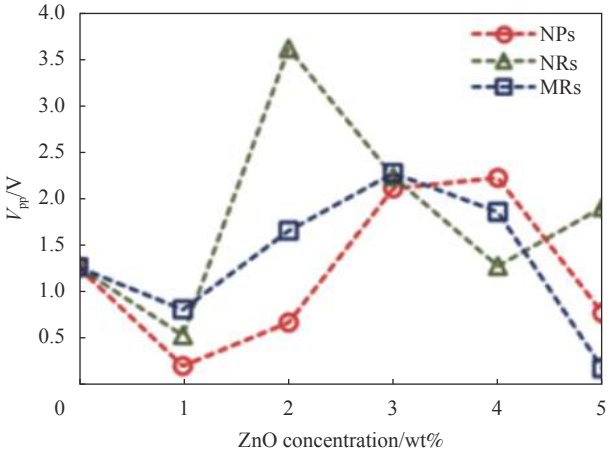

图 8　掺杂不同浓度和形态 ZnO 的复合材料对应的开路电压输出 (V_{pp})[54]

Fig. 8　Open-circuit voltage output (V_{pp}) with different concentrations and forms of ZnO[54]

HFP) 和 PVDF 共混作为基体，以多巴胺改性的 $BaTiO_3$(BT-DA) 为填料制备了一种 PVDF 基的复合材料。经过调整和优化 BT-DA 的质量比，使复合材料的击穿强度和铁/压电性能得到了明显增强，如图 9 所示，其中，压电常数 d_{33} 最大为 40 pC/N。Lee 等[58] 采用高效静电纺丝法制备了含 1wt%~60wt% $BaTiO_3$ 纳米颗粒含量的 P(VDF-HFP) 基复合纳米纤维。通过考虑 $BaTiO_3$ 含量和极化效应，研究了 $BaTiO_3$/P(VDF-HFP) 复合纳米纤维在 20 kPa 周期性压力下的压电性能。研究发现，20wt%$BaTiO_3$ 的复合纳米纤维具有最大的压电输出，电压约为 9.63 V，电流约为 0.52 μA，功率约为 7 892.2 nW。经极化后，压电性能进一步提高至~11.69 V、~20.56 μA、~1 115.2 nW，经整流后足以点亮一个小型 LED 灯。

Wegener 等[59] 采用溶液浇铸法制备了 PZT 与 P(VDF-HFP) 的复合薄膜，薄膜厚度为 100 μm。在制备的复合材料样品中，陶瓷的体积分数在 0.19~0.65vol% 之间变化，得到了具有不同结构和电性能的复合薄膜，如表 1 所示，这些影响了在室温下进行电极化后复合薄膜的压电性能。在电晕放电和直接接触下的极化实验证明，陶瓷颗粒的极化是陶瓷薄膜厚度方向的压电活性的主要来源，其最大压电常数为 11 pC·N^{-1}。

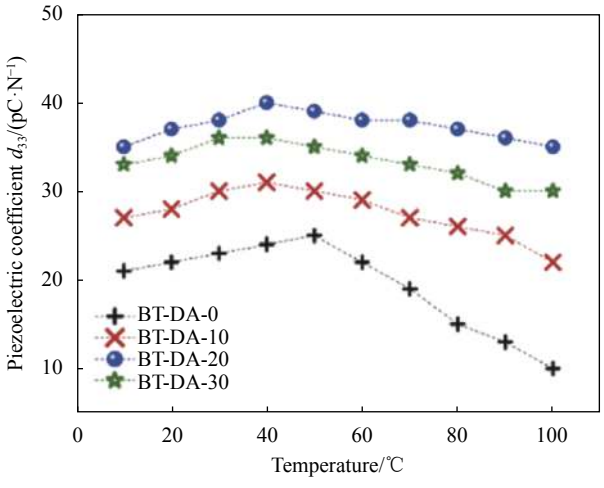

图 9　多巴胺改性的 $BaTiO_3$(BT-DA)/PVDF 纳米复合材料的压电常数 d_{33} 与温度关系[57]

Fig. 9　Piezoelectric coefficient d_{33} versus temperature for dopamine-modified $BaTiO_3$(BT-DA)/PVDF blend nanocomposites[57]

表 1　不同陶瓷含量 PZT/P(VDF-HFP) 复合材料的结构性能[59]

Table 1　Structural properties of different PZT/P(VDF-HFP)-composites and polymer and ceramic base materials[59]

Ceramic volume fraction φ/vol%	Density ρ/(g·cm^{-3})	Permittivity ε	Piezoelectric coefficient d_{33}/(pC·N^{-1})
0	1.8	10.1	0
0.19	2.9	20.2	4.1
0.31	3.7	32.6	7.7
0.41	4.1	49.4	8.9
0.48	4.6	62.6	11.3
0.53	4.5	59.9	10.0
0.58	4.0	62.4	9.4
0.61	—	—	—
0.65	—	—	—
1	7.8	1 750	287

2.3　金属粒子

在 P(VDF-HFP) 中加入不同的金属纳米颗粒 (NPs) 是解决聚合物纳米复合膜中电活性 β 相成核问题的一种较有效的方法。相比于其他金属纳米粒子，由于工艺简单、成本效益和生物相容性，Ag 和 Pt 纳米粒子具有比较大的优势，常被用于增强 P(VDF-HFP) 压电性能。

Mandal 等[60] 利用静电纺丝法制备了基于掺杂银纳米颗粒 (Ag NPs) 的 Ag NPs/P(VDF-HFP) 纳米复合纤维的压电纳米发电机。研究发现，Ag Nps 的加入能够增加复合膜中的压电相 β 相，如图 10 所示。此外，通过减少电纺纤维的缺陷，显著提高了 PNG 的输出功率，输出电压达到 3 V，电流密度为 0.9 mA/cm^2。Wu 等[61] 在 P(VDF-HFP) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中加入银纳米线 (Ag NWs) 制备 Ag NWs/P(VDF-HFP) 复合薄膜，然后对薄膜进行拉伸和极化，以诱导极性 β 相的形成和偶极矩的重定向。结果表明，相变主要发生在拉伸过程中，极化引起偶极矩的重新定向。此外，Ag NWs 在 β 相的形成和相变过程中起着成核剂的作用，当 Ag NWs 的含量为 0.1wt% 时，薄膜的开路电压比纯 P(VDF-HFP) 薄膜提高 52%，功率密度提

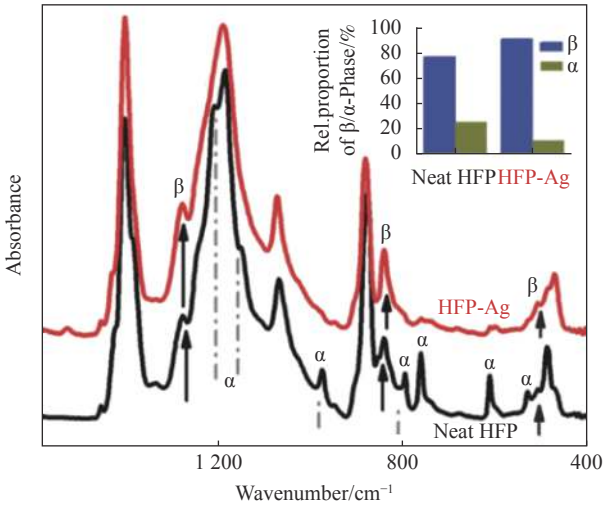

图 10　在 1 600~400 cm^{-1} 区域内纯 P(VDF-HFP)(标记为纯 HFP) 和 Ag-NP 掺杂 P(VDF-HFP)(标记为 HFP-Ag) 纤维的 FTIR 图谱[60]

Fig. 10　FTIR spectra of electrospun neat (labeled as neat HFP) and Ag-NP doped (labeled as HFP-Ag) P(VDF-HFP) fibers in the 1 600 to 400 cm^{-1} region[60]

高了 159%。

此外，Ghosh 等[62] 利用铂纳米粒子掺杂 P(VDF-HFP) 的纳米复合薄膜制备了一种新型高效铁电纳米发电机 (FTNG)，其压电电荷系数 d_{33}≈−698 pC·N^{-1}。研究发现，FTNG 具有良好的压电能量收集能力，在 4 MPa 的压缩正应力下，FTNG 具有约 18 V 的开路输出电压和 17.7 mA 的短路电流，并且具有较高的能量转换效率 (0.2%)。

2.4　碳基材料

由于碳基材料炭黑 (CB) 具有非常大的表面积，而且能在 P(VDF-HFP) 基复合材料制备过程中起到促进 β 晶相成核的作用，可以显著增加 P(VDF-HFP) 的 β 相含量，进而提高 P(VDF-HFP) 的压电性能。

Hu 等[63] 将两种炭黑 CB#300 和 CB#3350 分别加入到 P(VDF-HFP) 中，以改善其压电性能。结果表明，CB 添加量为 0.5wt% 时，得到了性能最佳的 CB/P(VDF-HFP) 复合薄膜。结果表明，与纯的 P(VDF-HFP) 膜相比，复合薄膜的标定开路电压和收集功率密度得到明显提高，含 0.5wt%CB#3350 的复合薄膜是 204%、464%(AC) 和 561%(DC)，含 0.5wt%CB#300 的复合薄膜是 211%、475%(AC) 和 624%(DC)。Cai 等[64] 通过将 CB 和少层石墨烯 (FLG) 加入到 P(VDF-HFP) 中，采用溶液浇铸法制备了高 β 相含量的复合薄膜。在制备的复合薄膜中，$C_{0.3}G_{0.02}$ 和 $C_{0.5}G_{0.02}$ 薄膜性能最好，其开路电压比纯 P(VDF-HFP) 薄膜分别高出 79% 和 81%。

2.5　其他填料

除了选择压电陶瓷、碳基材料、金属粒子等作为功能填料外，金属离子盐 (Zn^{2+}、Eu^{3+})、铁酸盐 (铁酸锌 (ZF-R)、铁酸镍 ($NiFe_2O_4$))、硅酸盐等也可起到增强 P(VDF-HFP) 基压电复合材料压电性能的作用，其影响机制基本上都是填料粒子的加入能够诱导复合膜中 β 相晶体的形成，从而达到增强压电性能的目的。

Adhikary 等[65] 选择了 P(VDF-HFP) 作为基体材料，掺杂了 Zn^{2+}盐填料，制备了一种含 P(VDF-HFP) 和 Zn^{2+}的柔性复合膜 Zn^{2+}/P(VDF-HFP)，用于制备多功能压电基纳米发电机 (MFNG)。基于 Zn^{2+}/P(VDF-HFP) 复合膜的 MFNG 能够产生 ~6 V 的开路电压和 2.4 mW 的输出功率。它还能够在很短的时间内对电容器充电，这反映了它在自供电技术中基于压电的能量收集应用的潜在适用性。

Adhikary 等[66] 采用静电纺丝技术制备了 Eu^{3+} 掺杂 Gr/P(VDF-HFP) 复合纳米纤维，用于制备超敏可穿戴式压电纳米发电机 (WPNGs)，无需后极化技术。研究发现，将 Eu^{3+}和 Gr 加入到 P(VDF-HFP) 纳米纤维中，可以实现复合材料压电晶相的完全转换和结晶度的提高。Adhikary 等[67] 采用 Eu^{3+}掺杂 P(VDF-HFP) 制备出混合纳米复合膜，用于柔性压电纳米发电机的制备。研究发现，在 10.4 kPa 的压力幅值下，PNG 能够产生 5 V 的开路电压和 0.35 μA 的短路电流。

Yuennan 等[68] 通过加入两种水化金属盐制备了具有多孔结构的 P(VDF-HFP) 基复合薄膜。在不使用机械拉伸或电极化处理的情况下，$MgCl_2·6H_2O$ 和 $AlCl_3·6H_2O$ 能够诱导膜中 β 相晶体的形成，其中，Al^{3+}比 Mg^{2+}更能有效地促进 P(VDF-HFP) 膜的自取向 β 相。当分别添加 0.25wt% 镁盐和铝盐时，P(VDF-HFP) 薄膜 β 相总含量分别可达 38% 和 42%。此外，填充铝盐的 P(VDF-HFP) 薄膜的压电常数最大可达到 20 pC/N。

Chinya 等[69] 利用棒状 ZF-R 和 P(VDF-HFP) 制备出具有大面积、高灵敏度、柔性压电复合纳米发电机。在 ZF-R 质量分数为 3wt% 时，ZF-R/P(VDF-HFP) 基柔性压电纳米发电机获得了最大输出电压 8.5 V，电流密度为 0.5 μA/cm^2，所产生的电能可以点亮 21 个商用发光二极管 (LEDs)。此外，这种柔性混合膜也可以收集空气流动 (最大峰值电压为 3.2 V) 和肌肉振动等能量。Ponnamma 等[70]

采用化学共沉淀法合成了磁性 $NiFe_2O_4$，并将其加入到 P(VDF-HFP) 中，然后采用静电纺丝法制备了复合纳米纤维。结果发现在 1 Hz 频率下，1wt% $NiFe_2O_4$ 纳米复合材料的最大介电常数为 118，约为纯聚合物的 24 倍；$NiFe_2O_4$ 浓度为 2wt% 时，纳米复合材料能够产生 4 V 的输出电压。

Ma 等[71] 制备了 Li^+改性的蒙脱石 (MMT(Li))，考虑了吸附水在 MMT(Li)(MMT, Li-H_2O) 中的作用和含量，研究了 MMT(Li)/P(VDF-HFP) 复合薄膜的介电和压电性能。对于 15wt%MMT(Li) 和 1.72wt% H_2O 复合薄膜 ((15MMT(Li1.72H_2O)/P(VDF-HFP))，得到开路电压为 5 V，保持时间为 60 s。

Zhang 等[72] 采用涂覆法将经 Li^+和 H_2O 改性后的黏土矿物海泡石 (LiSEP-H_2O) 和 P(VDF-HFP) 进行复合制备了 LiSEP-H_2O/P(VDF-HFP) 复合膜，具有良好的压电性能和介电性能。经过对 15wt%LiSEP-13wt%H_2O/P(VDF-HFP) 复合材料电性能测试，发现其 d_{33} 值为 32，短路电流为 7.5×10^{-7} A，介电常数为 48。

由此可见，将 P(VDF-HFP) 作为压电复合材料的基体，与不同功能填料进行复合时，均可在一定程度上促进复合材料压电性能的提高，其中压电性能改善效果较显著的是在 P(VDF-HFP) 中掺杂金属粒子填料。在 P(VDF-HFP) 中加入金属粒子是一种增强聚合物压电性能的有效方法，金属粒子的加入能够有效促进复合材料中压电活性相 β 相的形成，从而有效改善压电材料的压电性能。

3 P(VDF-TrFE) 基压电复合材料

二元共聚物 P(VDF-TrFE)，是通过向 VDF 链段中引入三氟乙烯单体 TrFE 制成的。相比于 PVDF，在 P(VDF-TrFE) 中，引入了大量的 F 原子，由于 F 原子的范德华力半径比 H 原子大，当 TrFE 的含量超过一定量时，CHF=CF_2 和 CH_2=CF_2 间的旋转势垒阻碍聚合物内部形成 TGTG′的分子链结构，这有利于 β 晶型的形成，因此高 TrFE 含量的 P(VDF-TrFE) 薄膜不需要拉伸即可获得 β 晶型含量较高的薄膜[73]。基于这种特性，P(VDF-TrFE) 得到了许多研究者的关注，其应用范围也得到了扩展。

然而，与许多其他无机压电材料相比，P(VDF-TrFE) 的压电性能有很大的劣势，压电系数 d_{33} 通常小于–30 pC·N^{-1}，而许多压电陶瓷的压电系数都大于 100 pC·N^{-1}，这限制了其实际应用[74]。近年来，影响 P(VDF-TrFE) 材料压电性能的因素得到了更加深入的研究。为了提高 P(VDF-TrFE) 压电材料的压电特性，科研人员尝试在 P(VDF-TrFE) 中添加诸如 ZnO、压电陶瓷、金属纳米粒子、Gr 等各种填充剂来提高 P(VDF-TrFE) 基压电复合材料的压电性能。

3.1 金属氧化物

由于金属氧化物具有比表面积大，且易与 P(VDF-TrFE) 产生界面极化等优点，常被选择作为增强聚合物 P(VDF-TrFE) 压电性能的功能填料。因此，将 ZnO 纳米粒子掺杂到 P(VDF-TrFE) 基体中可得到压电性能良好的纳米复合材料。

Chen 等[75] 利用静电纺丝和水热工艺制备了一种基于 P(VDF-TrFE) 纳米纤维/ZnO 纳米线复合材料的新型应变传感器。结果表明，该传感器具有快速响应和恢复速度 (分别为 0.4 s 和 0.2 s)、高灵敏度 (30% 应变状态下为 60%)、高应变系数 (4.59) 和多功能感知能力，包括拉伸变形 (高达 30%) 和弯曲变形角度 (高达 150°)。Li 等[76] 首先通过加入分散剂 (n-丙胺，PA) 和硅烷偶联剂对 ZnO 纳米粒子 (NPs) 进行改性，然后将改性过的 ZnO NPs 作为填料添加到 P(VDF-TrFE) 基体中，制备出了结晶度高、比表面积大的 P(VDF-TrFE) 基复合薄膜，作为压电纳米发电机的功能层。将制备的四种样品薄膜：纯 P(VDF-TrFE)、P(VDF-TrFE)/ZnO、P(VDF-TrFE)/ZnO@PA 和 P(VDF-TrFE)/PVDF-TrFE/ZnO@PA@PFOES 分别记作 P-0-0-0、P-Z-0-0、P-Z-P-0 和 P-Z-P-P。结果表明，P-Z-P-P 薄膜的压电应变常数 d_{33} 值比纯的 P(VDF-TrFE) 薄膜高 73.5%，ITO/P-Z-P-P/Au PENG 的输出电压值比 ITO/P-0-0-0/Au PENG 高 24.4%。Dodds 等[77] 采用旋涂法制备了 ZnO/ P(VDF-TrFE) 纳米复合薄膜并研究了其压电特性，ZnO 质量分数以 5wt% 的增量从 0wt% 到 20wt% 变化。结果表明，在给定的高电场水平下，随着压电 ZnO 纳米颗粒含量的增加，残余极化率提高，压电性能增强。Karumuthil[78] 利用 P(VDF-TrFE)、ZnO 纳米颗粒和剥落氧化石墨烯 (EGO) 制备出混合柔性聚合物纳米复合材料并将其作为的能量收集装置的摩擦压电层来收集能量。研究发现，ZnO 纳米颗粒的添加可以提高 P(VDF-TrFE) 中的 β 相含量，通过对所制备器件进行手指敲击动作测试，得到其最大输出电压和电流分别为 2.27 V 和 9 nA。

3.2 压电陶瓷

鉴于压电陶瓷的压电常数普遍高于 P(VDF-TrFE) 的压电常数，可通过适当方法将压电陶瓷填料掺杂到 P(VDF-TrFE) 基体中来提高 P(VDF-TrFE) 的压电性能。

Siddiqui 等[79] 将 BT NPs 嵌入到高晶体 P(VDF-TrFE) 聚合物中制备出高压电纳米复合薄膜用于电能收集和存储。研究发现，纳米复合材料的压电输出性能随着 BT NPs 的增加而增加，如图 11 所示，当纳米复合材料中 BT NPs 含量为 40wt% 时，纳米复合材料 PENG(nc-PENG) 在循环弯曲下可产生高达 9.8 V 的输出电压和 13.5 mW/cm^2 的输出功率密度。Guan 等[80] 利用超声工艺将经多巴胺改性的 BT 纳米粒子固定到电纺 P(VDF-TrFE) 纳米纤维表面，制备出了 Pdop-BT/P(VDF-TrFE) 复合薄膜。这种制备方式不仅能有效避免纳米填料在聚合物基体的团聚，也增强了纳米复合材料的界面密度，从而使输出性能得到明显提高。与纯电纺 P(VDF-TrFE)、BT/P(VDF-TrFE) 和 Pdop-BT/P(VDF-TrFE) 基 PENG 相比，Pdop-BT/P(VDF-TrFE) 纳米复合垫制备的 PENG 具有明显提高的压电输出性能。此外，基于 Pdop-BT/P(VDF-TrFE) 的 PENG 收获的输出电压和电流可达~6 V 和~1.5 μA 时，分别是纯 P(VDF-TrFE) 基 PENG 的 4.8 倍和 2.5 倍。Chen 等[81] 制备了一种基于 BT/P(VDF-TrFE) 纳米复合材料微柱阵列的高性能柔性压电纳米发电机，用于能量收集和高灵敏度的自供电传感。实验发现，压电器件的电压增强为 13.2 V，电流密度为 0.33 μA·cm^{-2}，与原始的 P(VDF-TrFE) 膜相比增强了 7.3 倍。纳米复合材料的压电效应增强和微柱阵列的机械灵活性提高是其高性能的主要原因。Zhou 等[82] 通过将利用简单的表面改性方法合成的具有核壳结构的 $BaTiO_3$@碳 (BT-C) 纳米颗粒作为填料，与 P(VDF-TrFE) 基体合成制造了高效的压电纳米发电机。研究发现，均匀厚度为 10~15 nm 的碳壳可以增加 P(VDF-TrFE) 中极性 β 相的含量，并在极化过程中显著增强 BT NPs 与聚合物基体之间的界面极化。在所有复合材料中，15wt%BT-C/P(VDF-TrFE) PENG 的压电性能最佳，在弯曲释放模式下，其输出电压为 17 V，最大功率为 14.3 μW。Zhou 等[83] 利用 3D 打印工艺制备了一种基于 $BaTiO_3$ 纳米颗粒、P(VDF-TrFE) 基体和银片基电极的 PENG。研究发现，所有样品的输出电压均随压力和频率的增加而增加，如图 12 所示。当 PENG 受到高达 300% 的大应变时，开路电压为 6 V，短路电流为 2 μA/cm^2。Nunes-Pereira 等[84] 研究了 P(VDF-TrFE) 自旋涂层薄膜及其与压电陶瓷 BT 的复合材料的能量收集效率与陶瓷填料的尺寸和含量的关系。当 BT 质量百分比为 20wt%、粒径为 10 nm 时，纳米复合材料样品获得了最佳能量收集性能。

An 等[85] 利用嵌有钛酸锶钡 ($BaSrTiO_3$) 纳米颗粒的 P(VDF-TrFE) 基复合纳米纤维制备了压电纳米发电机 (NF-PENGs)，用于水波能量收集。电纺 P(VDF-TrFE) 纳米纤维内加入的 $BaSrTiO_3$ 纳米颗粒通过增强纳米纤维的铁电性，提高了 NF-PENG 的可持续性。与之前报道中的 NF-PENGs 相比，

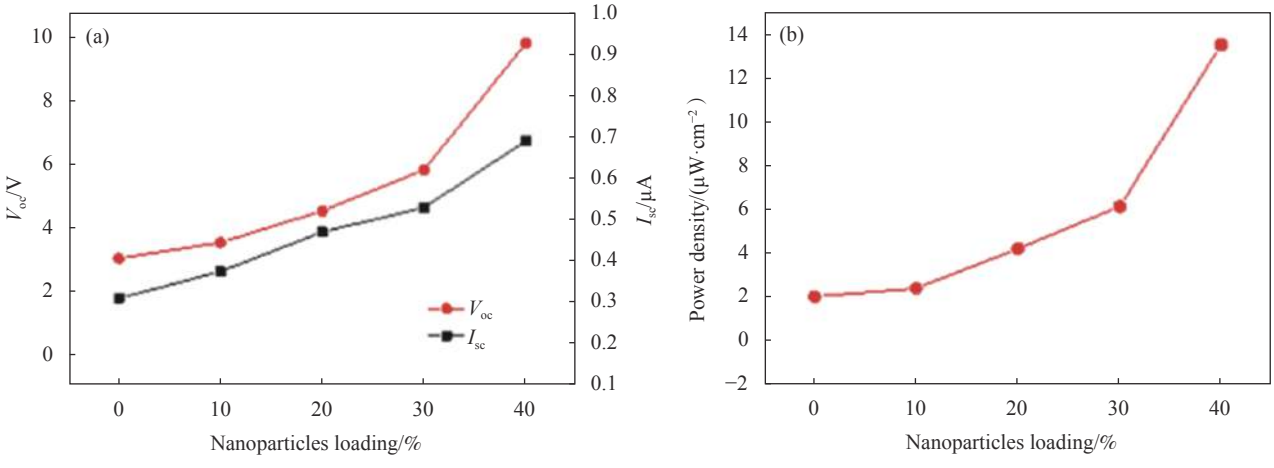

图 11 掺杂有不同含量 BT NP 的 P(VDF-TrFE) nc- PENGs 的开路电压 V_{oc} 和短路电流 I_{sc} 值 (a)、掺杂有不同 BT NP 的 P(VDF-TrFE) nc-PENGs 的输出功率密度 (b)[79]

Fig. 11 Peak pen circuit voltage V_{oc} and short-circuit current I_{sc} values versus BT NP loading for nc-PENGs with highly crystalline P(VDF-TrFE) matrices (a), output power density of nc-PENGs with highly crystalline P(VDF-TrFE) matrices versus BT NP loading (b)[79]

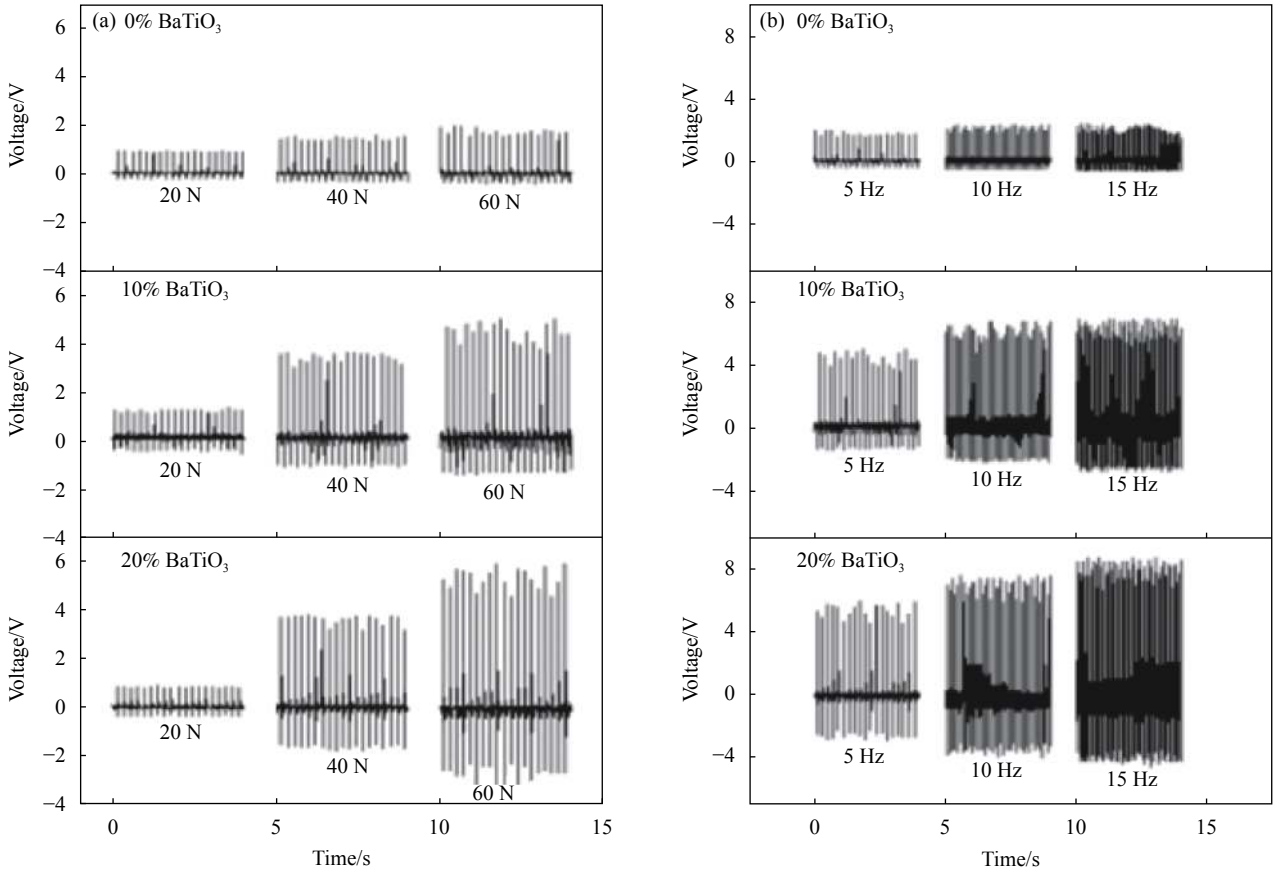

图 12　不同力 (5 Hz 频率) 下的电压输出 (a)、不同频率 (60 N) 的电压输出 (b)[83]

Fig. 12　Voltage output at different force (under 5 Hz frequency) (a), voltage output at different frequency (under 60 N) (b)[83]

这些 NF-PENGs 在力学性能和循环性方面表现出优异的耐久性。在低于手指的压力，如 10 kPa 的低压力下仍可以获得 8~12 V 的高输出电压。

Kang 等[86] 通过将 KNN 纳米颗粒分散在 P(VDF-TrFE) 纳米纤维中，可以有效地提高纳米发电机的压电能量收集特性。结果表明，增加纳米颗粒的体积分数可以改善复合材料的压电性能，其中，含有 10vol%KNN 的复合纳米纤维发电机的输出电压为 0.98 V，输出电流为 78 nA。

3.3　金属粒子

将 Ag 和 Fe 等金属粒子掺杂到 P(VDF-TrFE) 基体中，通过改变掺杂纳米粒子的形态，也能达到不同的压电增强效果。

Chen 等[87] 以两种具有不同形态的银纳米颗粒 Ag NPs 和 Ag NWs 作为纳米填料，研究了两种纳米填料对 P(VDF-TrFE) 结晶和压电性能的影响。研究发现，减小 Ag NWs 的直径或增加 Ag NWs 的浓度均可以提高 P(VDF-TrFE) 的压电性能，压电响应提高了 3 倍以上。

Sahoo 等[88] 采用溶液浇铸法制备了掺杂不同含量铁 (x=0.01、0.03、0.05) 的 ZnO(Z(1-x)F(x)O)/P(VDF-TrFE) 纳米复合膜，发现在 x=0.05 的复合薄膜中，介电、铁电行为和压电性能的显著增强，在 1 kHz 时介电常数为 21.03、残余极化为 0.125 μC/cm^2；在手指连续敲击动作下输出电压达到 7 V。

3.4　碳基材料

近年来，碳基材料在改善压电复合材料压电性能方面显示出巨大的应用价值，如 Gr、RGO、CNTs 等。其中，Gr 具有比表面积大、载流子浓度高、自然储量大等优点，且在 Gr 的制备过程中，大量的缺陷和基团被引入，破坏了 Gr 完整的晶格结构，导致 Gr 上电子的再分配，使许多正电荷和负电荷中心聚集形成偶极子；RGO 具有丰富的缺陷和基团作为极化中心[89]，增大极化。迄今为止，已有多种碳基材料被选择作为填料添加到聚合物基体中，以提高压电复合材料的压电性能。

Habibur 等[90] 通过将 RGO 加入到 P(VDF-TrFE) 基体中制备了 RGO/P(VDF-TrFE) 复合薄膜，并利用复合薄膜制备了压电纳米发电机器件。在 2 N 外力作用下，RGO 含量为 0.1wt% 的 PENG 样品最

大开路电压为 2.4 V、短路电流峰值在 0.8 μA 左右；在负载电阻为 1.8 MΩ 时，输出功率最高为 3.2 μW。Yaqoob 等[91] 利用旋涂法将聚二甲基硅氧烷-还原氧化石墨烯 (PDMS-RGO) 与 P(VDF-TrFE)-PMN-PT 进行复合制备了具有三层结构的 PDMS-RGO/P(VDF-TrFE)-PMN-PT 复合材料，通过手指敲击动作 (~2.5 N) 产生的最大开路电压和短路电流分别为 8.5 $V_{pk\text{-}pk}$ 和 3 $\mu A_{pk\text{-}pk}$，所研制的自极化三层能量集器 (EH) 的最大功率密度为 6.1 μW/cm^2。Li 等[92] 利用静电纺丝法制备了经 RGO 改性的 P(VDF-TrFE) 基复极化电纺丝复合薄膜，然后制备了基于复合薄膜的自供电柔性压力传感器。研究发现，复极化复合薄膜的压电输出电压和电流分别高达 1.5 V 和 0.125 A，输出电压是纯 P(VDF-TrFE) 薄膜的三倍。Bhunia 等[93] 制备了一种无铅、简便、低成本的 RGO/P(VDF-TrFE) 纳米复合材料，作为 PENG 和混合压电摩擦电纳米发电机 (HPTENG) 设备的原材料。材料的结构分析表明，RGO 与 P(VDF-TrFE) 基体之间的相互作用有助于打破 RGO 的中心对称，从而在原始 P(VDF-TrFE) 薄膜上增强复合材料的压电、铁电和摩擦电性能。复合材料 PENG 器件的压电输出电压比原始 P(VDF-TrFE) 基 PENG 器件提高了 22 倍，RGO 含量为 0.5wt% 时，最高输出电压为 89.7 V。此外，基于复合薄膜的 HPTENG 器件产生的平均 V_{OC} 为 227 V，远远高于 P(VDF-TrFE) 基 HPTENG 器件。

Wu 等[94] 将 Gr 加入 P(VDF-TrFE) 中，采用溶液浇铸法制备出压电复合薄膜，结果表明，Gr 含量为 0.15wt% 并经拉伸和热处理过程的压电复合薄膜产生的开路电压为 12.43 V，高出纯膜开路电压值一倍多。骆懿等[95] 采用静电纺丝法制备了 Gr/P(VDF-TrFE) 复合纳米纤维膜，其制备工艺见表 2。通过比较不同纳米发电机样品的压电输出响应发现，Gr 含量为 2wt% 时，Gr/P(VDF-TrFE) 纳米发电机的开路电压和短路电流达到最大值，分别为 12.3 V 和 1.41 μA，比纯 P(VDF-TrFE) 纳米发电机增大了 2.0 和 2.2 倍。

Zhao 等[96] 采用静电纺丝的方法制备了柔性多壁碳纳米管 (MWCNTs)/P(VDF-TrFE) 复合纤维薄膜，并用其制备 PENG。研究发现，当引入的 MWCNTs 含量为 3wt% 时，压电纳米发电机的机电输出电压峰值 18.23 V，电流为 2.14 μA；在负载电阻为 10 MΩ、频率为 1 Hz、应变为 20% 的测试条件下，输出功率密度为 6.53 μW/cm^2。

3.5 其他填料

除了碳基材料、氧化物、压电陶瓷等这些经常被选择的填料外，用于增强 P(VDF-TrFE) 的填料还有笼型聚倍半硅氧烷 (POSS)、氮化硼纳米管 (BNNTs)。其中，BNNTs 比 PVDF 及其共聚物[97] 具有更高的压电系数，因此 BNNTs 的加入将有效地为 P(VDF-TrFE) 提供更多的压电极化，从而改善 P(VDF-TrFE) 的压电性能。

Liu 等[98] 采用低温溶剂蒸发法和热极化法制备了含有 0wt%、3wt%、5wt%、8wt% 笼型聚倍半硅氧烷 (POSS)的 POSS/P(VDF-TrFE) 压电纳米复合材料，研究了复合材料的形貌、表面性能、晶相、压电性和铁电性和 POSS 含量对这些性能的影响。研究表明，POSS 作为一种纳米填料，与 P(VDF-TrFE) 具有良好的相容性，不影响 P(VDF-TrFE) 基体 β 晶相的形成。此外，利用复合材料设计制作的压电纳米发电机和摩擦纳米发电机在 1 cm^2 的面积上受到 38 N 的力时，平均输出电压和电流密度分别为 3 V和 0.5 mA/cm^2。

Ye 等[99] 采用可靠的热压技术制备了一种新型的基于 P(VDF-TrFE)/氮化硼纳米管 (BNNTs) 的微柱阵列纳米复合薄膜，该复合薄膜中加入的 BNNTs 具有增强 P(VDF-TrFE) 基复合材料压电输出性能和屏蔽中子辐射等优点。对微结构 0.3wt%BNNTs/

表 2 含不同石墨烯组分的 Gr/P(VDF-TrFE) 压电薄膜样品的制备条件[95]

Table 2 Preparation conditions of Gr/P(VDF-TrFE) piezoelectric films containing different graphene components[95]

Sample numbers	Graphene content/wt%	Applied spinning voltage/kV	Distance between the tip and the drum/cm
SA-1	0.2	14	12
SA-2	0.2	16	12
SA-3	0.2	18	13
SA-4	0.2	20	13
SA-5	0.4	20	13
SA-6	0.15	20	13
SA-7	0.1	20	13
SA-8	0	20	13

P(VDF-TrFE) 纳米复合材料的研究表明，在 0.4 MPa 的压力下，纳米复合材料的输出电压为 22 V，灵敏度为 55 V/MPa，是原始 P(VDF-TrFE) 膜的 11 倍，如图 13 所示，主要原因在于在外加电场的作用下，BNNTs 可以作为场集中中心来增强 P(VDF-TrFE) 偶极子的排列；与未使用 BNNTs 的薄膜相比，得到的 PENG 表现出 9% 的中子辐射屏蔽能力，中子吸收截面增加了 260%，且中子辐照 2 h 后仍能保持高输出值。

由此可见，P(VDF-TrFE) 与不同功能填料复合能够综合两者优点。尤其是当选择 BNNTs 作为填料时，使基于 P(VDF-TrFE)/BNNTs 纳米复合材料所制备的自供电和可穿戴电子设备同时具有较好压电输出性能和屏蔽中子辐射等优点，可应用在极端的空间环境中。此外，RGO 也是一种能够显著改善压电性能的填料，RGO 与 P(VDF-TrFE) 基体之间的相互作用有助于打破 RGO 的中心对称，从而增强 P(VDF-TrFE) 基复合材料薄膜的压电、铁电和摩擦电性能。然而由于 P(VDF-TrFE) 自身的一些局限性[100]，如低居里温度 (Tc~80~110℃)、低偶极子密度 (由 TrFE 单元引起的缺陷)、原料来源不足、成本高等缺点，某种程度上限制了其在复合材料压电器件中的应用。

4 其他含氟聚合物基压电复合材料

PVDF 共聚物除了 P(VDF-TrFE) 和 P(VDF-HFP) 这两种二元共聚物外，还有二元共聚物聚偏氟乙烯-四氟乙烯 (P(VDF-TFE))、聚偏氟乙烯-氯化三氟乙烯 (P(VDF-CTFE)) 和三元共聚物聚偏氟乙烯-三氟乙烯-氯化三氟乙烯 (P(VDF-TrFE-CTFE))。但基于以上几种聚合物的复合材料的研究主要集中在介电和储能性能方面，关于其压电性能的研究较少报道。其中，对于 P(VDF-TFE) 和 P(VDF-CTFE) 来说，用于改善其压电性能所选择的填料主要以压电陶瓷为主。

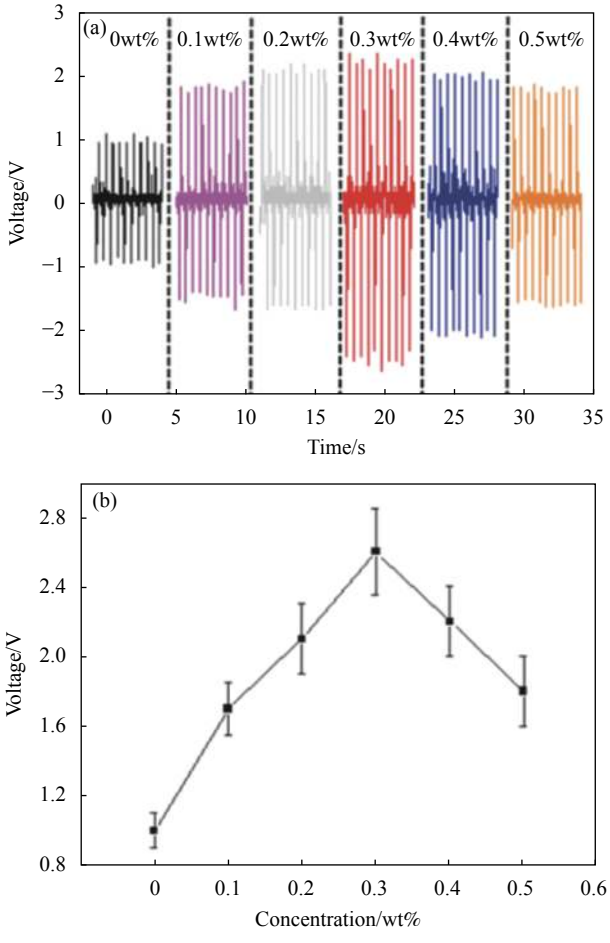

图 13 具有不同 BNNTs 浓度的 P(VDF-TrFE)/BNNTs 纳米复合膜纳米发电机的输出电压[99]

Fig. 13 Output voltage of P(VDF-TrFE)/BNNTs nanocomposite film based nanogenerator with different BNNTs concentrations[99]

Choi 等[101]采用热压法制备了 PZT/P(VDF-CTFE) 复合材料，并对复合材料的密度、介电和压电性能进行了研究。研究发现，尽管与前人研究中所加的陶瓷的体积分数相似，但所得到的数值都远远高于其他研究中的数值，如表 3 所示，

表 3 压电陶瓷-聚合物复合材料的陶瓷体积分数、介电常数和压电性能[101]

Table 3 Ceramic volume fraction, permittivity, and piezoelectric properties of piezoelectric ceramic-polymer composites[101]

Material	Volume fraction/vol%	Permittivity ε_r	Piezoelectric coefficient d_{33}/(pC·N^{-1})	$d_{33}\times g_{33}$/(pm^2·N^{-1})
PZT-P(VDF-CTFE)	50	80	53	3.98
	60	118	87	7.27
	70	149	92	6.44
PZT-Polyester resin	65	88	29	1.08
PZT-PVDF	65	45	33	2.73
PZT-P(VDF-HFP)	48	62.6	11.3	0.23
PMN-PT-P(VDF-TrFE)	40	37.3	31	2.91

Note: g_{33}—Piezoelectric voltage constant.

尤其是在体积分数为 70vol% 时，该压电复合材料的 d_{33} 达到最大值，为 93 pC/N。

Kang 等[102] 以 PZT 和 P(VDF-TFE) 为原料，利用热轧机和电晕放电法制备了质量比为 85∶15 的 0-3 型 PZT/P(VDF-TFE) 压电复合薄膜，并研制了基于压电复合薄膜的声发射传感器。测得压电复合薄膜的压电常数 d_{33} 值为 34.0 pC/N，静压压电应变常数为 18.1，所制备的传感器具有响应快、灵敏度高的优点，可应用于声发射传感器。

杨照光等[103] 基于 0-3 型 PZT/P(VDF-TFE) 压电复合薄膜，设计制作了面积为 4.0 cm×1.2 cm 的声发射传感器。并对所制备的传感器进行了断铅声发射实验。结果表明，该传感器对断铅产生的声发射信号具有宽带频响应和高灵敏度，传感器接收到的信号正峰值电压达到 1.48 V，其对声波的衰减具有较好的分辨率。

5 总结与展望

5.1 总 结

综上所述，单一的聚合物压电材料很难满足材料高压电性能的需求，将不同种类的填料与不同聚合物基体进行复合制成压电复合材料，可以提高材料的压电性能，使其满足不同领域的需求。目前研究较广泛的压电复合材料中聚合物基材主要是 PVDF、P(VDF-TrFE)、P(VDF-HFP) 等，通过掺杂金属氧化物纳米颗粒、金属纳米颗粒、压电陶瓷、碳基材料、无机盐或其他填料，使材料压电性能得到显著增强[104]。

(1) 由于 PVDF 一般是以 α 晶型存在，此晶相为非极性相，无实用价值，通过无机粒子如 SiO_2、TiO_2、PZT、Gr 等的添入可使 α-PVDF 部分转化为高压电性的 β-PVDF，使 PVDF 基复合材料的压电性能得到明显改善。

(2) 将不同功能填料引入到 P(VDF-HFP) 基体中，相比于 PVDF，P(VDF-HFP) 的机械柔性得到大大改善，能够在改善压电材料压电性能的同时，也能改善材料的机械柔性，便于制备柔性电子器件。

(3) 当以聚合物 P(VDF-TrFE) 为基体时，由于 P(VDF-TrFE) 不需要拉伸即可获得较高 β 晶型含量，提高聚合物薄膜的压电性能，进一步拓展了压电高分子材料的应用范围。

(4) 当涉及到聚合物基压电复合材料的应用时，聚合物基压电复合材料大多被应用于能量收集装置，压电纳米发电机、传感器等自供电电子元件。研究者制备的不同聚合物基压电复合材料具有不同的压电性能 (d_{33})，利用其所设计制造的压电器件具有不同的压电输出性能 (输出电压)，如图 14、图 15 所示。

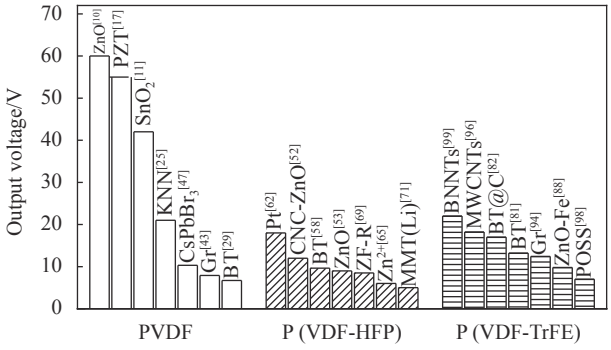

图 14 不同填料增强不同聚合物基压电复合材料 PENGs 输出电压的比较

Fig. 14 Comparison of voltage output of PVDF-based, P(VDF-HFP)-based and P(VDF-TrFE)-based piezoelectric composites PENGs reinforced with various fillers

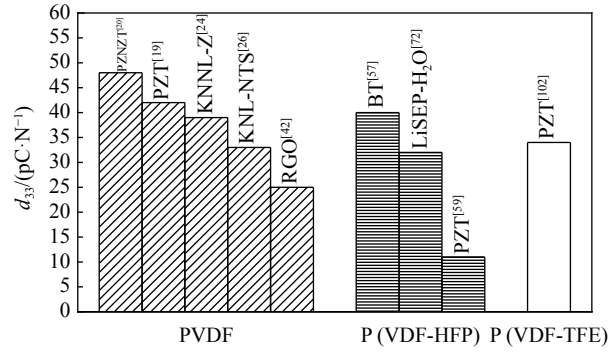

图 15 不同填料增强不同聚合物基压电复合材料压电常数 d_{33} 的比较

Fig. 15 Comparison of piezoelectric constant d_{33} of PVDF-based, P(VDF-HFP)-based and P(VDF-TrFE)-based piezoelectric composites reinforced with various fillers

5.2 展 望

根据现有的研究成果，含氟聚合物基压电复合材料在如下几个方面仍需进行进一步的研究。

(1) 相转变对聚合物基复合材料电性能的影响机制。无机粒子如 SiO_2、TiO_2、PZT、Gr 等添入后 PVDF 的相转变及 PVDF 的相转变对其电性能的影响机制尚需进一步研究，以便能更好地实现对 PVDF 基复合材料的压电性能进行调控。

(2) 改性剂的选择与用量。由于聚合物基体与所添加填料不属于同种材料，使填料在聚合物基体中分散性差，易在基体内部发生团聚，引入缺陷，因此，加入合适的、能够提高填料在基体中分散性的改性剂也是未来研究方向之一。

(3) 全柔性材料基自供电电子设备。由于自供

电电子设备一般都需要刚性金属作为电极层[105]，这使电子设备的灵活性受到限制，而且金属电极层也易受到腐蚀。因此，在未来有望研究和开发出由聚合物压电复合材料作为压电层、柔性材料作为电极层的自供电电子设备。

(4) 制备工艺和成分的优化。聚合物基压电复合材料的压电性能在很大程度上受制备工艺和原料比例的影响，针对不同的材料，要选择不同的制备方法或者将多个制备方法相结合。因此，如何优化制备工艺和成分来提高其压电性能亦是未来重要的研究方向。

参考文献：

[1] 谭耀红, 刘呈坤, 毛雪, 等. 压电式纳米发电机及其混合器件的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(10)：10-21.
TAN Yaohong, LIU Chengkun, MAO Xue, et al. Research progress of piezoelectric nanogenerators and their hybrid devices[J]. Journal of Materials Engineering，2019，47(10)：10-21(in Chinese).

[2] 马驰, 潘崇祥, 闫丽玲, 等. 金属及其化合物掺杂PVDF介电/压电材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2018(7)：93-100.
MA Chi, PAN Chongxiang, YAN Liling, et al. Advance on PVDF dielectric/piezoelectric material hybridized by metal particles or metal compounds[J]. Chinese Polymer Bulletin，2018(7)：93-100(in Chinese).

[3] 骆懿, 于洋, 廖家明, 等. 高压静电纺丝工艺制备PVDF-ZnO/GR共聚物膜的压电性能研究[J]. 传感技术学报, 2019, 32(6)：815-821.
LUO Yi, YU Yang, LIAO Jiaming, et al. Piezoelectric properties of PVDF-ZnO/GR copolymer films prepared by high voltage electrospinning[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators，2019，32(6)：815-821(in Chinese).

[4] 王稼祎. 基于氧化石墨烯和介孔二氧化硅的纳米药物载体的特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
WANG Jiayi. Research on the drug nanocarriers based on graphene oxide and mesoporous silica[D]. Nanjing: Southeast University, 2016(in Chinese).

[5] ZHAO X, ZHANG W, CHEN S, et al. Hydrophilicity and crystallization behaviour of PVDF/PMMA/TiO_2(SiO_2) composites prepared by in situ polymerization[J]. Journal of Polymer Research，2012，19(5)：1-9.

[6] 刘婉婉, 高强, 王阳毅, 等. 聚偏氟乙烯/导电TiO_2复合压电薄膜的制备[J]. 纺织学报, 2017, 38(6)：6-10, 22.
LIU Wanwan, GAO Qiang, WANG Yangyi, et al. Preparation of ploy(vinylidene fluoride)/conductive TiO_2 composite fiber piezoelectric membrane[J]. Journal of Textile research，2017，38(6)：6-10, 22(in Chinese).

[7] KIM M, WU Y S, KAN E C, et al. Breathable and flexible piezoelectric ZnO@PVDF fibrous nanogenerator for wearable applications[J]. Polymer，2018，10(7)：745.

[8] SABRY R S, HUSSEIN A D. PVDF: ZnO/$BaTiO_3$ as high output piezoelectric nanogenerator[J]. Polymer Testing，2019，79：106001.

[9] FAKHRI P, AMINI B, BAGHERZADEH R, et al. Flexible hybrid structure piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorod/PVDF nanofibers with improved output[J]. RSC Advances，2019，9(18)：10117-10123.

[10] 李静静, 卢辉, 蒋洁, 等. 高压电性静电纺柔性氧化锌/聚偏氟乙烯复合纤维膜[J]. 纺织学报, 2018, 39(2)：1-6.
LI Jingjing, LU Hui, JIANG Jie, et al. High piezoelectric flexible electrospun zinc oxide/poly(vinylidene fluoride) composite fibrous membranes[J]. Journal of Textile Research，2018，39(2)：1-6(in Chinese).

[11] KAR E, BOSE N, DUTTA B, et al. 2D SnO_2 nanosheet/PVDF composite based flexible, self-cleaning piezoelectric energy harvester[J]. Energy Conversion and Management，2019，184：600-608.

[12] YANG L, CHENG M, LYU W Y, et al. Tunable piezoelectric performance of flexible PVDF based nanocomposites from MWCNTs/graphene/MnO_2 three-dimensional architectures under low poling electric fields[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2018，107：536-544.

[13] RAO Y, QU J M, MARINIS T, et al. A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory[J]. IEEE Transactions on Components & Packaging Technologies，2000，23(4)：680-683.

[14] TIAN G, DENG W L, GAO Y Y, et al. Rich lamellar crystal baklava-structured PZT/PVDF piezoelectric sensor toward individual table tennis training[J]. Nano Energy，2019，59：574-581.

[15] 蔡振杰, 于成林, 赵程, 等. 压电陶瓷粉含量及表面附着微粒对0-3型压电复合材料性能的影响[J]. 机械工程材料, 2018, 42(6)：46-49.
CAI Zhenjie, YU Chenglin, ZHAO Cheng, et al. Effects of piezoelectric ceramic powder content and surface-attaching microparticles on properties of 0-3 type piezoelectric composite[J]. Materials for Mechanical Engineering，2018，42(6)：46-49(in Chinese).

[16] 张艾丽, 米有军. 热压法制备压电陶瓷/聚合物复合材料及其性能的研究[J]. 佛山陶瓷, 2013, 23(9)：10-12.
ZHANG Aili, MI Youjun. Preparation of piezoelectric ceramic/polymer composite and properties of hot-pressing method[J]. Foshan Ceramics，2013，23(9)：10-12(in Chinese).

[17] WANKHADE S H, TIWARI S, GAUR A, et al. PVDF–PZT nan-

ohybrid based nanogenerator for energy harvesting applications[J]. Energy Reports，2020，6：358-364.

[18] CHAMANKAR N, KHAJAVI R, YOUSEFI A A, et al. A flexible piezoelectric pressure sensor based on PVDF nanocomposite fibers doped with PZT particles for energy harvesting applications[J]. Ceramics International，2020，46(12)：19669-19681.

[19] 刘卉, 刘云飞, 吕忆农, 等. 高压电性能和介电性能0-3型PZT/PVDF压电复合陶瓷的制备[J]. 南京工业大学学报(自科版), 2016, 38(4)：28-32.
LIU Hui, LIU Yunfei, LV Yinong, et al. Preparation of 0-3 type PZT/PVDF composite ceramics with high piezoelectric and dielectric properties[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)，2016，38(4)：28-32(in Chinese).

[20] 陆翠敏, 孟欢, 刘庆锁, 等. PVDF/PZNZT压电复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3)：628-634.
LU Cuimin, MENG Huan, LIU Qingsuo, et al. Structures and properties of PVDF/PZNZT piezoelectric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(3)：628-634(in Chinese).

[21] 张剑, 陈文革, 何超. 流延法制备0-3型PZT/PVDF压电复合膜的微观结构及性能[J]. 机械工程材料, 2012, 36(8)：26-29.
ZHANG Jian, CHEN Wenge, HE Chao, et al. Microstructure and properties of 0-3 PZT/PVDF piezoelectric composite film prepared by doctor-blade casting process[J]. Materials for Mechanical Engineering，2012，36(8)：26-29(in Chinese).

[22] BAIRAGI S, ALI S W. Poly (vinylidine fluoride)(PVDF)/Potassium Sodium Niobate(KNN) nanorods based flexible nanocomposite film: Influence of KNN concentration in the performance of nanogenerator[J]. Organic Electronics，2020，78：105547.

[23] BAIRAGI S, ALI S W. A unique piezoelectric nanogenerator composed of melt-spun PVDF/KNN nanorod-based nanocomposite fibre[J]. European Polymer Journal，2019，116：554-561.

[24] YU K, HU S, YU W D, et al. Piezoelectric and dielectric properties of $((K_{0.475}Na_{0.495}Li_{0.03})NbO_3\text{-}0.003ZrO_2)$/PVDF composites[J]. Journal of Electronic Materials，2019，48(4)：2329-2337.

[25] BAIRAGI S, ALI S W. Flexible lead-free PVDF/SM-KNN electrospun nanocomposite based piezoelectric materials: Significant enhancement of energy harvesting efficiency of the nanogenerator[J]. Energy，2020，198：117385.

[26] SEOL J H, LEE J S, JI H N, et al. Piezoelectric and dielectric properties of $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$-PVDF composites[J]. Ceramics International，2012，38：S263-S266.

[27] PATRA A, PAL A, SEN S. Polyvinylpyrrolidone modified barium zirconate titanate/polyvinylidene fluoride nanocomposites as self-powered sensor[J]. Ceramics International，2018，40(10)：11196-11203.

[28] ZHAO Y L, LIAO Q L, ZHANG G J, et al. High output piezoelectric nanocomposite generators composed of oriented $BaTiO_3$ NPs@PVDF[J]. Nano Energy，2015，11：719-727.

[29] HU P H, YAN L L, ZHAO C X, et al. Double-layer structured PVDF nanocomposite film designed for flexible nanogenerator exhibiting enhanced piezoelectric output and mechanical property[J]. Composites Science and Technology，2018，168：327-335.

[30] ZHU M M, LOU M N, ABDALLA I, et al. Highly shape adaptive fiber based electronic skin for sensitive joint motion monitoring and tactile sensing[J]. Nano Energy，2020，69：104429.

[31] 夏毓霜, 李阳, 胡国华, 等. 静电纺PVDF/铌酸钠复合纤维膜制备及压电性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7)：17-21, 32.
XIA Yushuang, LI Yang, HU Guohua, et al. Preparation and piezoelectric properties of electrospun sodium niobate/poly(vinylidene fluoride) composite nanofiber membranes[J]. Engineering Plastics Application，2020，48(7)：17-21, 32(in Chinese).

[32] SHIN D J, JI J H, KIM J, et al. Enhanced flexible piezoelectric energy harvesters based on $BaZrTiO_3$-$BaCaTiO_3$ nanoparticles/PVDF composite films with Cu floating electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds，2019，802：562-572.

[33] JIN C R, HAO N J, XU Z, et al. Flexible piezoelectric nanogenerators using metal-doped ZnO-PVDF films[J]. Sensors and Actuators A-Physical，2020，305：111912.

[34] DUDEM B, KIM D H, BHARAT L K, et al. Highly-flexible piezoelectric nanogenerators with silver nanowires and barium titanate embedded composite films for mechanical energy harvesting[J]. Applied Energy，2018，230：865-874.

[35] 王希晰, 曹茂盛. 特色研究报告: 低维电磁功能材料研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(2)：18-28, 40.
WANG Xixi, CAO Maosheng. Low-dimensional electromagnetic functional materials[J]. Surface Technology，2020，49(2)：18-28, 40(in Chinese).

[36] WANG Y P, ZHANG X, GUO X B, et al. Hybrid nanogenerator of $BaTiO_3$ nanowires and CNTs for harvesting energy[J]. Journal of Materials Science，2018，53(18)：13081-13089.

[37] KRISHNASWAMY J A, BURONI F C, GARCIA-MACIAS E, et al. Design of lead-free PVDF/CNT/$BaTiO_3$ piezocom-

posites for sensing and energy harvesting: The role of polycrystallinity, nanoadditives, and anisotropy[J]. Smart Materials and Structures，2020，29(1)：015021.

[38] 晏伯武. PVDF基复合材料高介电性能的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(10)：1-5, 11.
YAN Bowu. Research progress of high dielectric properties of polyvinylidene fluoride-based composites[J]. China Ceramics，2016，52(10)：1-5, 11(in Chinese).

[39] KUMAR R S, SARATHI T, VENKATARAMAN K K, et al. Enhanced piezoelectric properties of polyvinylidene fluoride nanofibers using carbon nanofiber and electrical poling[J]. Materials Letters，2019，255：126515.

[40] SHI K M, SUN B, HUANG X Y, et al. Synergistic effect of graphene nanosheet and $BaTiO_3$ nanoparticles on performance enhancement of electrospun PVDF nanofiber mat for flexible piezoelectric nanogenerators[J]. Nano Energy，2018，52：153-162.

[41] 汤健, 刘军, 黄欢琦. 石墨烯掺杂锆钛酸铅/聚偏氟乙烯压电复合材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(5)：85-89.
TANG Jian, LIU Jun, HUANG Huanqi. Optimization of preparation process of PZT/PVDF piezoelectric composite doped with graphene[J]. New Chemical Materials，2020，48(5)：85-89(in Chinese).

[42] LEE J, LIM S. Polarization behavior of polyvinylidene fluoride films with the addition of reduced graphene oxide[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry，2018，67：478-485.

[43] ABOLHASANI M M, SHIRVANIMOGHADDAM K, NAEBE M. PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators[J]. Composites Science and Technology，2017，138：49-56.

[44] YANG L, ZHAO Q Y, CHEN K N, et al. PVDF-based composition-gradient multi-layered nanocomposites for flexible high-performance piezoelectric nanogenerators[J]. ACS Applied Materials and Interfaces，2020，12(9)：11045-11054.

[45] TIWARI S, GAUR A, KUMAR C, et al. Enhanced piezoelectric response in nanoclay induced electrospun PVDF nanofibers for energy harvesting[J]. Energy，2019，171：485-492.

[46] FU J, HOU Y D, GAO X, et al. Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented $BaTi_2O_5$ nanorods with high power density[J]. Nano Energy，2018，52：391-401.

[47] LI Y, XU M H, XIA Y S, et al. Multilayer assembly of electrospun/electrosprayed PVDF-based nanofibers and beads with enhanced piezoelectricity and high sensitivity[J]. Chemical Engineering Journal，2020，388：124205.

[48] 赵旸周, 袁卫锋. 纳米二氧化硅/聚偏氟乙烯复合材料薄膜的压电性能[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(4)：599-603, 618.
ZHAO Yangzhou, YUAN Weifeng. Piezoelectric properties of nano-SiO_2/poly(vinylidene fluoride) composite film[J]. Journal of Materials Science & Engineering，2019，37(4)：599-603, 618(in Chinese).

[49] CHEN C, BAI Z K, CAO Y Z, et al. Enhanced piezoelectric performance of $BiCl_3$/PVDF nanofibers-based nanogenerators[J]. Composites Science and Technology，2020，192：108100.

[50] HE F A, LIN K, SHI D L, et al. Preparation of organosilicate/PVDF composites with enhanced piezoelectricity and pyroelectricity by stretching[J]. Composites Science and Technology，2016，137：138-147.

[51] GHOSH S K, BISWAS A, SEN S, et al. Yb^{3+} assisted self-polarized PVDF based ferroelectric nanogenerator: A facile strategy of highly efficient mechanical energy harvester fabrication[J]. Nano Energy，2016，30：621-629.

[52] PONNAMMA D, PARANGUSAN H, TANVIR A, et al. Smart and robust electro spun fabrics of piezoelectric polymer nanocomposite for self-powering electronic textiles[J]. Materials & Design，2019，184：108176.

[53] MAHANTY B, GHOSH S K, GARAIN S, et al. An effective flexible wireless energy harvester/sensor based on porous electret piezoelectric polymer[J]. Materials Chemistry and Physics，2017，186：327-332.

[54] PHOOPLUB K, MUENSIT N. Electro-mechanical properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) reinforced with zinc oxide nanostructure[J]. Micro & Nano Letters，2018，13(8)：1063-1067.

[55] TOHLUEBAJI N, PUTSON C, MUENSIT N. Enhanced electroactive β-phase formation and dielectric properties of piezoelectric electrospun nanofibers by ZnO nanoparticles[J]. Materials Today-Proceedings，2019，17：1637-1643.

[56] SHIN S H, KIM Y H, JUNG J Y, et al. Solvent-assisted optimal $BaTiO_3$ nanoparticles-polymer composite cluster formation for high performance piezoelectric nanogenerators[J]. Nanotechnology，2014，25(48)：485401.

[57] YANG L, ZHAO Q Y, HOU Y, et al. Flexible polyvinylidene fluoride-based nanocomposites with high and stable piezoelectric performance over a wide temperature range utilizing the strong multi-interface effect[J]. Composites Science and Technology，2019，174：33-41.

[58] LEE S H, CHOI Y C, KIM M S, et al. Fabrication and characterization of piezoelectric composite nanofibers based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and

barium titanate nanoparticle[J]. Fibers and Polymers，2020，21(3)：473-479.

[59] WEGENER M, ARLT K. PZT/P(VDF-HFP) 0-3 composites as solvent-cast thin films: Preparation, structure and piezoelectric properties[J]. Journal of Physics D: Applied Physics，2008，41(16)：165409.

[60] MANDAL D, HENKEL K, SCHMEISSER D. Improved performance of a polymer nanogenerator based on silver nanoparticles doped electrospun P(VDF–HFP) nanofibers[J]. Physical chemistry chemical physics: PCCP，2014，16(22)：10403-10407.

[61] WU L K, HUANG G W, HU N, et al. Improvement of the piezoelectric properties of PVDF-HFP using AgNWs[J]. RSC Advances，2014，4(68)：35896-35903.

[62] GHOSH S K, SINHA T K, MAHANTY B, et al. Self-poled efficient flexible "ferroelectric" nanogenerator: A new class of piezoelectric energy harvester[J]. Energy Technology，2015，3(12)：1190-1197.

[63] HU B, HU N, WU L K, et al. Enhancement effects of two kinds of carbon black on piezoelectricity of PVDF-HFP composite films[J]. Functional Materials Letters，2015，8(3)：SI 1540006.

[64] CAI J, HU N, WU L K, et al. Preparing carbon black/graphene/PVDF-HFP hybrid composite films of high piezoelectricity for energy harvesting technology[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2019，121：223-231.

[65] ADHIKARY P, MANDAL D. Enhanced electro-active phase in a luminescent P(VDF-HFP)/Zn^{2+} flexible composite film for piezoelectric based energy harvesting applications and self-powered UV light detection[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2017，19(27)：17789-17798.

[66] ADHIKARY P, BISWAS A, MANDAL D. Improved sensitivity of wearable nanogenerators made of electrospun Eu^{3+} doped P(VDF-HFP)/graphene composite nanofibers for self-powered voice recognition[J]. Nanotechnology，2016，27(49)：495501.

[67] ADHIKARY P, GARAIN S, RAM S, et al. Flexible hybrid Eu^{3+} doped P(VDF-HFP) nanocomposite film possess hypersensitive electronic transitions and piezoelectric throughput[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics，2016，54(22)：2335-2345.

[68] YUENNAN J, SUKWISUTE P, MUENSIT N. Effect of hydrated salts on the microstructure and phase transformation of poly (vinylidenefluoride-hexafluoropropylene) composites[J]. Materials Research Express，2018，5(5)：055702.

[69] CHINYA I, PAL A, SEN S. Flexible, hybrid nanogenerator based on Zinc Ferrite nanorods incorporated poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanocomposite for versatile mechanical energy harvesting[J]. Materials Research Bulletin，2019，118：110515.

[70] PONNAMMA D, ALJAROD O, PARANGUSAN H, et al. Electrospun nanofibers of PVDF-HFP composites containing magnetic nickel ferrite for energy harvesting application[J]. Materials Chemistry and Physics，2020，239：122257.

[71] MA Y, TONG W S, WANG W J, et al. Montmorillonite/PVDF-HFP-based energy conversion and storage films with enhanced piezoelectric and dielectric properties[J]. Composites Science and Technology，2018，168：397-403.

[72] ZHANG S J, TONG W S, WANG J, et al. Modified sepiolite/PVDF-HFP composite film with enhanced piezoelectric and dielectric properties[J]. Journal of Applied Polymer Science，2020，137(9)：48412.

[73] 张旭. 聚偏氟—三氟乙烯及与FePt复合多铁薄膜的制备和性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2010.
ZHANG Xu. Investigation of preparation and physical properties of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE)/FePt multiferroic composite films[D]. Baoding: Hebei University, 2010(in Chinese).

[74] HU X P, YU S H, CHU B J. Increased effective piezoelectric response of structurally modulated P(VDF-TrFE) film devices for effective energy harvesters[J]. Materials and Design，2020，192：108700.

[75] CHEN S, LOU Z, CHEN D, et al. Highly flexible strain sensor based on ZnO nanowires and P(VDF-TrFE) fibers for wearable electronic device[J]. Science China Materials，2016，59(3)：173-181.

[76] LI J, ZHAO C M, XIA K, et al. Enhanced piezoelectric output of the PVDF-TrFE/ZnO flexible piezoelectric nanogenerator by surface modification[J]. Applied Surface Science，2019，463：626-634.

[77] DODDS J S, MEYERS F N, LOH K J. Piezoelectric characterization of PVDF-TrFE thin films enhanced with ZnO nanoparticles[J]. IEEE Sensors Journal，2012，12(6)：1889-1890.

[78] KARUMUTHIL S C, RAJEEV S P, VARGHESE S. Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)-ZnO nanoparticle composites on a flexible poly(dimethylsiloxane) substrate for energy harvesting[J]. ACS Applied Nano Materials，2019，2(7)：4350-4357.

[79] SIDDIQUI S, KIM D I, DUY L T, et al. High-performance flexible lead-free nanocomposite piezoelectric nanogenerator for biomechanical energy harvesting and storage[J]. Nano Energy，2015，15：177-185.

[80] GUAN X Y, XU B G, GONG J L. Hierarchically architected polydopamine modified $BaTiO_3$@P(VDF-TrFE) nanocomposite fiber mats for flexible piezoelectric nanogenerators and self-powered sensors[J]. Nano Energy, 2020, 70: 104516.

[81] CHEN X L, LI X M, SHAO J Y, et al. High-performance piezoelectric nanogenerators with imprinted P(VDF-TrFE)/$BaTiO_3$ nanocomposite micropillars for self-powered flexible sensors[J]. Small, 2017, 13(23): UNSP 1604245.

[82] ZHOU Z, ZHANG Z, ZHANG Q L, et al. Controllable core-shell $BaTiO_3$@carbon nanoparticle-enabled P(VDF-TrFE) composites: A cost-effective approach to high-performance piezoelectric nanogenerators[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(1): 1567-1576.

[83] ZHOU X R, PARIDA K, HALEVI O, et al. All 3D-printed stretchable piezoelectric nanogenerator with non-protruding kirigami structure[J]. Nano Energy, 2020, 72: 104676.

[84] NUNES-PEREIRA J, SENCADAS V, CORREIA V, et al. Energy harvesting performance of $BaTiO_3$/poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) spin coated nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 72: 130-136.

[85] AN S, JO H S, LI G, et al. Sustainable nanotextured wave energy harvester based on ferroelectric fatigue-free and flexoelectricity-enhanced piezoelectric P(VDF-TrFE) nanofibers with $BaSrTiO_3$ nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(25): 2001150.

[86] KANG H B, HAN C S, PYUN J C, et al. (Na, K)NbO_3 nanoparticle-embedded piezoelectric nanofiber composites for flexible nanogenerators[J]. Composites Science and Technology, 2015, 111: 1-8.

[87] CHEN H J, HAN S J, LIU C, et al. Investigation of PVDF-TrFE composite with nanofillers for sensitivity improvement[J]. Sensors and Actuators A-Physica, 2016, 245: 135-139.

[88] SAHOO R, MISHRA S, UNNIKRISHNAN L, et al. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of Fe-doped ZnO/PVDF-TrFE composite films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 117: 105173.

[89] 疏金成, 曹茂盛. 石墨烯基电磁功能材料[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 29-40.
SHU Jincheng, CAO Maosheng. Graphene-based electromagnetic functional materials[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 29-40(in Chinese).

[90] HABIBUR R M, YAQOOB U, MUHAMMAD S, et al. The effect of RGO on dielectric and energy harvesting properties of P(VDF-TrFE) matrix by optimizing electroactive b phase without traditional polling process[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 215: 46-55.

[91] YAQOOB U, HABIBUR R M, SHEERAZ M, et al. Realization of self-poled, high performance, flexible piezoelectric energy harvester by employing PDMS-rGO as sandwich layer between P(VDF-TrFE)-PMN-PT composite sheets[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 159: 259-268.

[92] LI P, ZHAO L B, JIANG Z D, et al. Self-powered flexible sensor based on the graphene modified P(VDF-TrFE) electro spun fibers for pressure detection[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(12): 1900504.

[93] BHUNIA R, GUPTA S, FATMA B, et al. Milli-Watt power harvesting from dual triboelectric and piezoelectric effects of multifunctional green and robust reduced graphene oxide/P(VDF-TrFE) composite flexible films[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(41): 38177-38189.

[94] WU L K, JING M, LIU Y L, et al. Power generation by PVDF-TrFE/graphene nanocomposite films[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 164: 703-709.

[95] 骆懿, 廖家明, 于洋, 等. 基于静电纺丝法制备P(VDF-TRFE)/石墨烯(GR)薄膜的柔性复合压电纳米发电机[J]. 传感技术学报, 2020, 33(2): 200-206.
LUO Yi, LIAO Jiaming, YU Yang, et al. Flexible composite piezoelectric nanogenerator based on P(VDF-TRFE)/GR film prepared by electrospinning[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2020, 33(2): 200-206(in Chinese).

[96] ZHAO C X, NIU J, ZHANG Y Y, et al. Coaxially aligned MWCNTs improve performance of electrospun P(VDF-TrFE)-based fibrous membrane applied in wearable piezoelectric nanogenerator[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 178: UNSP 107447.

[97] NAKHMANSON S M, CALZOLARI A, MEUNIER V, et al. Spontaneous polarization and piezoelectricity in boron nitride nanotubes[J]. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 2003, 67: 235406.

[98] LIU Y Z, ZHANG H, YU J X, et al. Ferroelectric P(VDF-TrFE)/POSS nanocomposite films: Compatibility, piezoelectricity, energy harvesting performance, and mechanical and atomic oxygen erosion[J]. RSC Advances, 2020, 10(29): 17377-17386.

[99] YE S B, CHENG C, CHEN X M, et al. High-performance piezoelectric nanogenerator based on microstructured P(VDF-TrFE)/BNNTs composite for energy harvesting and radiation protection in space[J]. Nano Energy, 2019, 60: 701-714.

[100] MAITY K, GARAIN S, HENKEL K, et al. Self-powered human-health monitoring through aligned PVDF nanofibers interfaced skin-interactive piezoelectric sensor[J]. ACS Applied Polymer Materials，2020，2(2)：862-878.

[101] CHOI Y J. YOO M J, KANG H W, et al. Dielectric and piezoelectric properties of ceramic-polymer composites with 0-3 connectivity type[J]. Journal of Electroceramics，2013，30(1-2)：30-35.

[102] KANG J, XIE P S, LI Y, et al. Development of acoustic emission sensor based on the 0-3 PZT/P(VDF-TFE) piezoelectric composite[J]. Mechanical Structures and Smart Materials，2014，487：58-62.

[103] 杨照光, 张涛允, 温定筠, 等. 基于0-3型压电复合材料的声发射传感器的研制[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(6)：69-71.
YANG Zhaoguang, ZHANG Taoyun, WEN Dingyun, et al. Development of acoustic emission sensor based on the 0-3 PZT/P(VDF-TFE) piezoelectric composite[J]. Electronic Components & Materials，2014，33(6)：69-71(in Chinese).

[104] 刘欣然. 聚合物基压电复合材料研究进展[J]. 河北民族师范学院学报, 2017, 37(1)：123-128.
LIU Xinran. Research progress on polymer-based piezoelectric composites[J]. Journal of Hebei Normal University for Nationalities，2017，37(1)：123-128(in Chinese).

[105] ALAM M M, LEE S, KIM M, et al. Ultra-flexible nanofiber-based multifunctional motion sensor[J]. Nano Energy，2020，72：104672.