

# 高压物理学报

## 原位高压下聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的结构相变

张升瀚 李婷 张晓军 陈志强

### Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Phase Transitions under *In-Situ* High Pressure

ZHANG Shenghan, LI Ting, ZHANG Xiaojun, CHEN Zhiqiang

引用本文:

张升瀚, 李婷, 张晓军, 等. 原位高压下聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的结构相变[J]. 高压物理学报, 2026, 40(2):021101. DOI: 10.11858/gywlb.20251174

ZHANG Shenghan, LI Ting, ZHANG Xiaojun, et al. Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Phase Transitions under *In-Situ* High Pressure[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2026, 40(2):021101. DOI: 10.11858/gywlb.20251174

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20251174>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 压力诱导下CsGeBr<sub>3</sub>的结构相变

Pressure-Induced Structural Phase Transition in Halide Perovskite CsGeBr<sub>3</sub>

高压物理学报. 2024, 38(5): 050102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230769>

#### 中国绵阳研究堆高压中子衍射谱仪在材料研究中的应用

Application of the High-Pressure Neutron Diffractometer at CMRR in Materials Research

高压物理学报. 2024, 38(3): 030111 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230790>

#### 二维层状材料FePSe<sub>3</sub>的高压物性

Physical Properties of Two-Dimensional Layered FePSe<sub>3</sub> under High Pressure

高压物理学报. 2023, 37(2): 021101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230617>

#### 高压下NaI结构相变和物性的第一性原理研究

First-Principles Study of the Structural Phase Transition and Physical Properties in NaI under High Pressure

高压物理学报. 2025, 39(8): 081101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20251028>

#### 锗在高压下的往复相变行为

Reciprocating Phase Transitions Behavior of Germanium under High Pressure

高压物理学报. 2022, 36(5): 051104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20220578>

#### CaF<sub>2</sub>纳米晶粒结构相变行为的尺寸依赖性

Size-Dependent Structural Phase Transition Behaviors of CaF<sub>2</sub> Nanocrystals

高压物理学报. 2022, 36(2): 021102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20210842>

DOI: 10.11858/gywlxb.20251174

# 原位高压下聚偏二氟乙烯(PVDF)的结构相变

张升瀚<sup>1,2,3</sup>, 李婷<sup>1</sup>, 张晓军<sup>1</sup>, 陈志强<sup>1,3</sup>

(1. 深圳市矩阵多元科技有限公司, 广东 深圳 518110;  
2. 上海第二工业大学能源与材料学院材料与化工系, 上海 201209;  
3. 北京高压科学研究中心, 上海 201203)

**摘要:** 聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 是一种多用途的半结晶聚合物, 具有优异的压电、热释电和介电性能, 被广泛应用于传感器、能源设备和生物医学等领域。PVDF 的性能受结晶度和多晶结构 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ ) 的影响, 其中, 极性  $\beta$  相比非极性  $\alpha$  相具有更优异的机电性能。然而,  $\alpha$  相仍然是热力学最稳定和最容易获得的形式。利用原位 X 射线衍射和傅里叶红外光谱技术, 研究了 PVDF 在高压下的结构演变。在常压条件下, PVDF 粉体主要以  $\alpha$  相存在, 并伴有少量  $\beta$  相。随着压力不断升高 (0~20 GPa),  $\alpha$  相逐渐减少, 新的衍射峰和振动带位移表明发生了  $\alpha \rightarrow \beta$  和  $\beta \rightarrow \gamma$  相变,  $\beta$  相含量显著增加,  $\gamma$  相随之生成。当压力进一步升高至 20 GPa 以上时, 晶格发生严重畸变, 晶体长程有序结构被破坏, 导致衍射峰展宽并最终非晶化。研究结果揭示了压力诱导下 PVDF 分子链重排与多晶型转化之间的复杂相互作用, 阐明了其高压相变路径与结构演化规律, 不仅深化了对 PVDF 结构-性能关系的理解, 也为其在极端环境下的性能调控与高压技术应用提供了理论依据。

**关键词:** PVDF; 高压; 结构相变; 原位 X 射线衍射

**中图分类号:** O521.2; TQ36.2

**文献标志码:** A

聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 是一种具有优异压电<sup>[1-4]</sup>、热电<sup>[5-8]</sup> 和介电性能<sup>[9-13]</sup> 的半结晶聚合物, 被广泛应用于传感器、致动器、储能器件及生物医学领域。PVDF 的优异性能与其结晶度、晶型结构和取向密切相关, 在很大程度上取决于加工条件。目前报道的 PVDF 主要有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  和  $\epsilon$  5 种晶型, 其中  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  3 种晶型结构<sup>[14-15]</sup> 是当前研究的热点。表 1 总结了 PVDF 主要晶型的结构和性能参数。

不同晶型 PVDF 的链构象和偶极排列差异直接决定其宏观性能, 因此, 阐明晶型结构及转化机制是性能调控的核心。尽管温度<sup>[16]</sup>、电场<sup>[17]</sup> 或机械拉伸<sup>[18]</sup> 可在常压下驱动  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  相转变, 但热力学最稳定的非极性  $\alpha$  相极易成核, 常规工艺所获薄膜均以  $\alpha$  相为主。极性  $\beta$  相 (全反式) 和  $\gamma$  相 (分子链构象为 TTTG) 因自发极化大, 呈现压电/铁电活性, 其中以  $\beta$  相性能最为显著。如何在高结晶度前提下重复获得富  $\beta$  相并使其取向排列, 仍是提升压电输出的瓶颈所在。

现有研究多聚焦常压环境, 对吉帕级高压区间内“ $\alpha \rightarrow \beta$ ”和“ $\beta \rightarrow \gamma$ ”的临界压力以及衍射峰展宽对应的非晶化阈值尚无统一标尺, 导致极端工况下的结构-性能上限仍缺乏定量依据。鉴于原位高压 X 射

\* 收稿日期: 2025-08-27; 修回日期: 2025-11-23

基金项目: 深圳市科技计划项目 (KQTD20190929172532382); 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金 (U1530402)

第一作者: 张升瀚 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下材料结构与物理性质的关联研究。

E-mail: shenghan.zhang@hpstar.ac.cn

通信作者: 陈志强 (1978—), 男, 博士, 研究员, 主要从事功能材料在极端条件下的结构与性能研究。

E-mail: chenzq@hpstar.ac.cn

线衍射(X-ray diffraction, XRD)可精准捕捉晶格演化,原位高压红外光谱可同步追踪分子振动模式变化,本研究拟联合 2 种原位手段,系统解析 PVDF 在高压下的相变序列和非晶化起点,以期为极端环境中 PVDF 的结构可靠性提供实验相图与机制阐释。

表 1 PVDF 主要晶型的结构和性能参数  
Table 1 Structure and performance parameters of the main crystalline forms of PVDF

Crystal phase	Crystal system	Molecular chain conformation	Polarity	Space group	Lattice parameters
$\alpha$	Monoclinic	TGTG'	Nonpolar	$P21/c$	$a=4.96 \text{ \AA}$ , $b=9.64 \text{ \AA}$ , $c=4.62 \text{ \AA}$ , $\alpha_0=\beta_0=\gamma_0=90^\circ$
$\beta$	Orthorhombic	TTTT	Strongly polar	$Cm2m$	$a=8.58 \text{ \AA}$ , $b=4.91 \text{ \AA}$ , $c=2.56 \text{ \AA}$ , $\alpha_0=\beta_0=\gamma_0=90^\circ$
Unoriented- $\gamma$	Monoclinic	TTTGTTTG'	Weakly polar	$P21/c$	$a=4.97 \text{ \AA}$ , $b=9.66 \text{ \AA}$ , $c=2.58 \text{ \AA}$ , $\alpha_0=\gamma_0=90^\circ$ , $\beta_0=97^\circ$
Oriented- $\gamma$	Orthorhombic	TTTGTTTG'	Weakly polar	$P21/c$	$a=4.97 \text{ \AA}$ , $b=9.66 \text{ \AA}$ , $c=9.18 \text{ \AA}$ , $\alpha_0=\gamma_0=90^\circ$ , $\beta_0=92.9^\circ$

## 1 实验

### 1.1 样品处理与高压实验装置

采用 PVDF 粉末作为实验样品。该粉末购自东莞市展阳高分子材料有限公司,品牌为阿科玛,重均分子量为 500 kg/mol,型号为 PVDF 761 A,纯度为 99.99%。

采用金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)开展高压实验。原位高压红外光谱测试和 XRD 测试所用的金刚石台面尺寸均为 300  $\mu\text{m}$ ,型号均为 2a-Boehler 型金刚石。选用 T301 钢片制作垫片,经预压缩处理后,控制钢片厚度约 40  $\mu\text{m}$ ,同时在钢片上打出直径为 150  $\mu\text{m}$  的孔,形成样品腔。在正式实验前,将 PVDF 粉末置于大型金刚石台面(1 000  $\mu\text{m}$ )上进行预压,从预压后的粉末中取大小、厚度合适的一片样品放入样品腔中。

本研究以氩气(Ar)为传压介质,采用红宝石  $R_1$  荧光峰标定压力,其波长位移与压力的非线性关系式<sup>[19]</sup>为

$$p = (19.04/5) \times 10^3 \left\{ [(\lambda_0 + \Delta\lambda)/\lambda_0]^5 - 1 \right\} \quad (1)$$

式中:  $\lambda_0$  为常压下  $R_1$  的峰位, nm;  $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$  为实测位移,  $\lambda$  为高压下  $R_1$  的峰位, nm。实验中,将红宝石微晶与样品共同装入样品腔,升压过程中同步记录  $R_1$  的峰位,并按式(1)计算样品所受压力。

## 1.2 原位高压红外光谱测试和 XRD 测试条件

原位高压 XRD 实验在上海同步辐射装置(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)的 BL15U1 线站进行。实验采用能量为 20.0 keV 的单色 X 射线, 对应波长为 0.619 9 Å。使用 1.5 μm×1.5 μm 的共焦入射光束, 光斑尺寸约为 4 μm×12 μm, 以确保获得高质量的衍射数据。衍射图像通过 MAR165 CCD 探测器, 采集曝光时间为 90 s。以 2~6 GPa 的压力间隔开展实验, 并记录最高达 33.7 GPa 的 XRD 图谱。为了将原始的布拉格衍射图像整合为一维强度与 2θ 图案, 使用 Dioptas 软件对数据进行处理。

采用 Bruker Vertex 70V 红外光谱仪(购自瑞士 Bruker 公司)开展原位高压红外实验, 应用 OPUS 软件完成数据采集与分析。设定测试波数范围为 400~1 400 cm<sup>-1</sup>, 专注于该区间特征吸收峰的变化。实验中的最高压力达 28.5 GPa, 以 1~9 GPa 压力间隔进行数据收集。实验过程中, 精确调控压力, 利用 OPUS 软件实时处理和分析数据, 监测 PVDF 粉末在不同压力下的分子结构变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原位 XRD 光谱

XRD 是分析材料晶体结构的关键技术手段。同步辐射 XRD 凭借其高亮度和高分辨率的优势, 能够获取晶体结构的详细信息, 涵盖晶面间距、晶型组成以及晶体取向等关键参数<sup>[20]</sup>, 并能够精准捕捉材料在高压下的细微晶型变化, 可为深入理解晶体结构转变提供有力支撑。本研究借助原位同步辐射 XRD 技术, 系统探究了高压下 PVDF 粉末的晶型演变。

在实验初始阶段, 对 PVDF 粉末进行常压下的 XRD 表征, 采用铜靶 X 射线(波长 λ=1.541 8 Å)获取其衍射图谱, 结果如图 1(a) 所示。可见, 在 2θ 为 18.43°、20.07°、20.82°、26.76°、33.07°、36.22°、41.17° 和 38.81° 等位置出现衍射峰, 分别对应 PVDF 的 α 相的 (020)、(110)、(021)、(130)、(200)、(002)、(111) 特征晶面。此外, 在 2θ=20.82° 处也出现了一个峰, 对应于 β 相的 (110)/(200) 晶面, 表明所用 PVDF 粉末主要由 α 相构成, 这一结果与 Wang 等<sup>[17]</sup> 的研究结论高度一致。

原位高压实验所用的光波长 λ 为 0.619 9 Å, 为了方便后续高压 XRD 实验分析, 利用布拉格定律 ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) 将其在常规铜靶 XRD(λ=1.541 8 Å) 衍射峰角度进行换算, 如图 1(b) 所示, 相应的参数如附录 A 中表 A1~表 A4 所示。图 1(c) 给出了粉末状 PVDF 在常压和 1.1 GPa 下 XRD 谱的对比。可以看出, 其 α 相的 (020)、(110)、(021)、(130)、(200)、(002)、(111) 特征晶面还存在反射的衍射峰, 由于仪器角分辨率、光斑大小以及样品择优取向等原因, 导致峰形存在差异, 但是峰位相同。

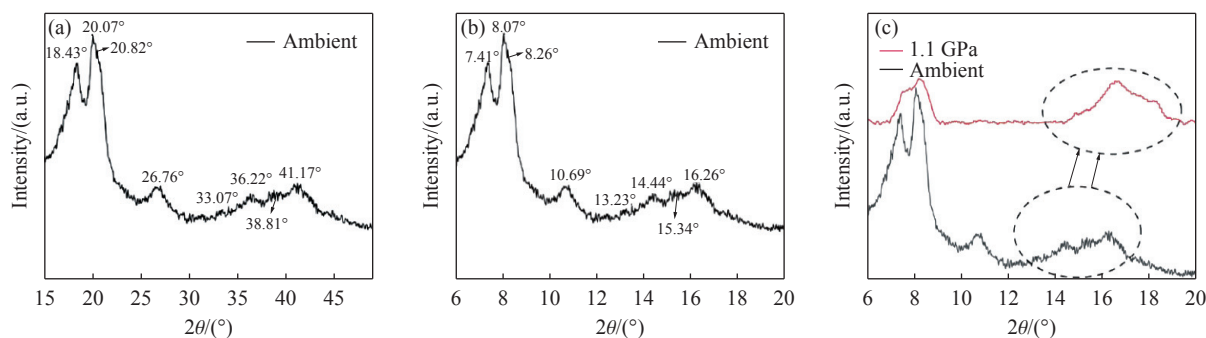


图 1 (a) λ=1.541 8 Å 时 PVDF 粉末的 XRD 谱, (b) 使用布拉格方程 ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) 计算得到的 λ=0.619 9 Å 时 PVDF 粉末的 XRD 谱, (c) 常压和 1.1 GPa 下 PVDF 粉末的 XRD 谱对比

Fig. 1 (a) XRD spectrum of powdered PVDF (λ=1.541 8 Å); (b) XRD spectrum of powdered PVDF calculated using the Bragg equation ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) for λ=0.619 9 Å; (c) comparison of XRD spectra of powdered PVDF at atmospheric pressure and 1.1 GPa

PVDF 粉末在不同压力下的 XRD 谱如图 2(a) 所示。为了更好地体现其在高压下的结构演化过程, 将其分为 C1、C2、C3、C4、C5、C6 共 6 个区域进行解释。区域 C1 的压力范围为 1.1~16.9 GPa, 可以看

出: 随着压力升高,  $\alpha$  相 (020) 晶面衍射峰强先降低, 并在 4.8 GPa 消失; 同时, 在 6.8 GPa 出现了  $\gamma$  相 (002) 晶面对应的衍射峰, 其先随着压力升高逐渐尖锐, 然后在 9.4 GPa 发生钝化, 最后在 16.9 GPa 消失, 在此过程中发生了  $\alpha \rightarrow \gamma$  相的转变。区域 C2 的压力范围为 1.1~33.7 GPa, 可以看出:  $\alpha$  相 (110) 晶面对应的衍射峰在 3.1 GPa 消失, 随后出现很强的衍射峰, 由于  $\beta$  相 (220) 和 (110) 晶面与  $\gamma$  相 (110) 和 (101) 晶面对应的衍射峰位置相近, 因此, 推测该衍射峰为上述几种晶面的复合衍射峰; 峰形随着压力的升高逐渐尖锐, 在此过程中结晶性越来越好, 然后在 16.9 GPa 后钝化, 峰形在此后的加压过程中越来越宽, 在此过程中发生了  $\alpha \rightarrow \beta$  和  $\gamma$  相的转变。区域 C3 的压力范围为 1.1~16.9 GPa, 可以看出: 在加压过程中,  $\alpha$  相 (021) 晶面衍射峰在 3.1 GPa 消失, 随后在 4.8 GPa 出现了  $\gamma$  相 (022) 晶面衍射峰, 在 6.8 GPa 最尖锐, 继续加压后峰形钝化, 最后在 16.9 GPa 消失。此过程中发生了  $\alpha \rightarrow \beta$  和  $\gamma$  相的转变。区域 C4 的压力范围为 1.1~33.7 GPa,  $\alpha$  相 (130) 晶面衍射峰在 3.1 GPa 消失, 同时出现  $\beta$  相 (001) 晶面衍射峰, 该衍射峰在压力为 9.4 GPa 时最尖锐, 峰形在此后的加压过程中越来越宽。区域 C5 的压力范围为 13.3~33.7 GPa: 在 13.3 GPa 出现了  $\gamma$  相 (201) 晶面衍射峰, 在 27.8 GPa 时最尖锐, 随后在 33.7 GPa 时峰形变宽。区域 C6 的压力范围为 1.1~33.7 GPa: 在 1.1~4.8 GPa 区间还存在  $\alpha$  相的 (020)、(110)、(021)、(130)、(200)、(002)、(111) 晶面衍射峰, 在 6.8 GPa 时出现很强的衍射峰, 考虑为  $\gamma$  相 (041)、(132)、(211)、(004)、(140) 晶面的复合衍射峰, 并且在加压过程中其峰形越来越尖锐, 表明在该过程中结晶性越来越好, 发生了  $\alpha \rightarrow \gamma$  相的转变。以上衍射峰钝化和消失的原因都可解释为, 高压下晶格畸变导致其结晶性变差, 峰形逐渐钝化直至消失, 其中图 2(b) 给出了 PVDF 结晶相的分子链构型。

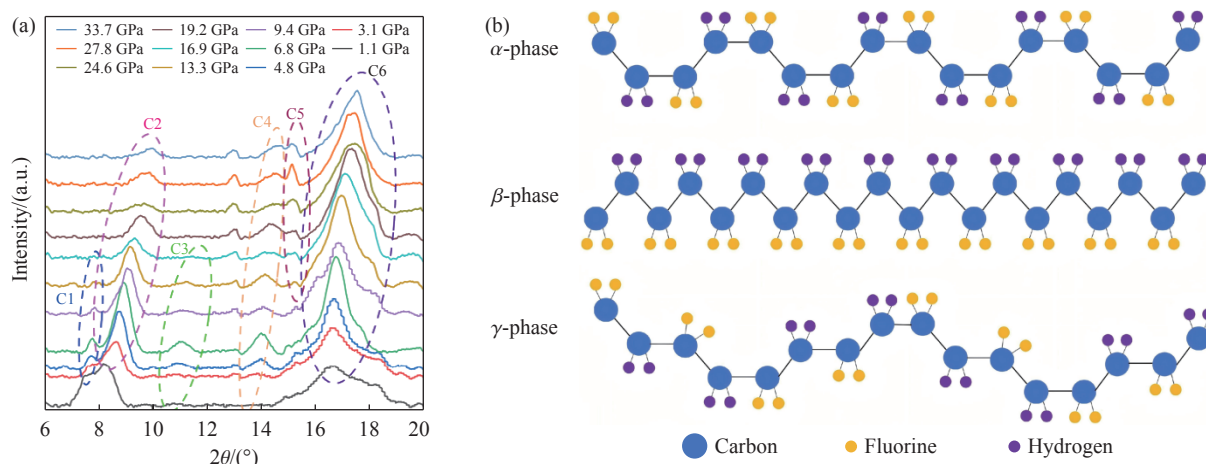


图 2 (a) PVDF 粉末在不同压力下的 XRD 谱, (b) PVDF 结晶相分子链构型

Fig. 2 (a) XRD patterns of PVDF powder under different pressures; (b) molecular chain configuration of PVDF crystal phase

## 2.2 红外吸收光谱

在完成了对不同压力下 PVDF 的 XRD 分析后, 进一步利用傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 技术探究 PVDF 在高压条件下的分子结构变化。FTIR 能够提供关于 PVDF 分子链构象和极性变化的详细信息, 与 XRD 的晶体结构分析形成互补。如图 3(a) 所示, 在 1.1 GPa 曲线上共选取 6 个红外吸收特征峰, 根据 Li 等<sup>[18]</sup> 的研究成果, 将其命名为  $\alpha_1$  (614.137  $\text{cm}^{-1}$ )、 $\alpha_2$  (769.366  $\text{cm}^{-1}$ )、 $\alpha_3$  (975.456  $\text{cm}^{-1}$ )、 $\beta_1$  (846.102  $\text{cm}^{-1}$ )、 $\beta_2$  (882.379  $\text{cm}^{-1}$ )、 $\beta_3$  (1075.995  $\text{cm}^{-1}$ ), 即为此吸收峰对应的晶型。如图 3(b) 所示,  $\alpha_1$  红外振动峰波数随压力升高而蓝移 (2.4  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ), 并在 8.8 GPa 时消失;  $\alpha_2$  红外振动峰波数随压力升高而蓝移 (1.6  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ), 且在 28.5 GPa 时吸收峰强度急剧降低, 峰形在加压过程中逐渐宽化;  $\alpha_3$  红外吸收峰波数随压力升高而蓝移 (1.01  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ), 峰形在加压过程中逐渐宽化, 且在 19.5 GPa 时消失;  $\beta_1$  红外吸收峰波数在加压过程中蓝移 (2.51  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ), 峰形逐渐宽化;  $\beta_2$  红外吸收峰波数在加压过程中蓝移 (2.08  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ), 峰形逐渐宽化, 在 28.5 GPa 时消失;  $\beta_3$  红外吸收峰波数在 1.1~10.5 GPa 加压过程中蓝移 (1.01  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ), 峰形逐渐宽化, 在 13.9 GPa 时消失;  $\gamma$  相的特征振

动峰在图 3 中未能得到体现, 原因有 2 个方面: (1) 由于 PVDF 的不同晶型具有相似的分子链结构, 其红外光谱中存在许多共同的振动峰,  $\gamma$  相的特征振动峰可能与其他相 (如  $\alpha$  相或  $\beta$  相) 的振动峰位置相近<sup>[21]</sup>; (2) 由于  $\gamma$  相中部分反对称伸缩振动在高压下的偶极矩变化较小, 使其红外信号弱, 与红外图谱中其他晶相峰相互重叠, 难以区分。

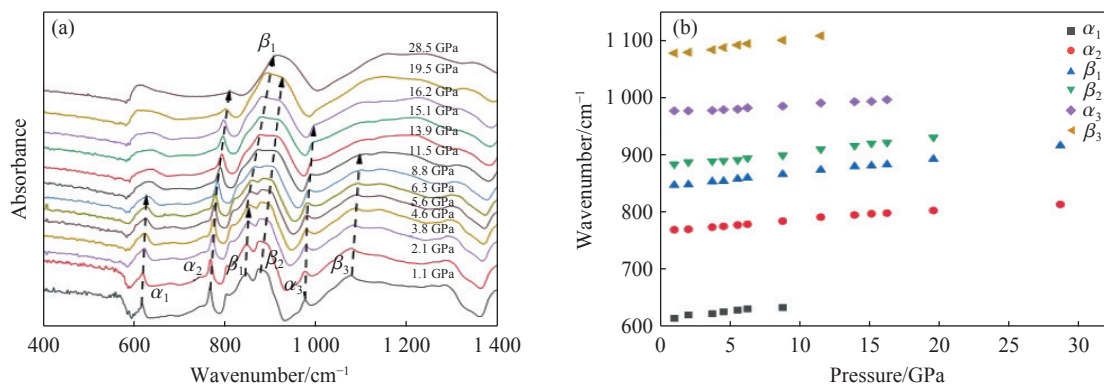


图 3 (a) 不同压力下 PVDF 粉末的 FTIR 光谱, (b) PVDF 粉末中  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$  的 FTIR 吸收峰的压力诱发频移

Fig. 3 (a) FTIR spectra of PVDF powder under different pressures; (b) pressure-induced shifts of FTIR absorption peaks for  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  of PVDF powder

### 3 结 论

本研究系统采集了 PVDF 粉末的高压 XRD 和红外光谱数据, 实现了 XRD 得到的长程晶格与 FTIR 得到的局部链构象的直接对比, 得到以下主要结论。

(1) 常压下, 样品以  $\alpha$  相为主; 加压过程中, 分子链重排驱动  $\alpha$  相逐步转变为  $\beta$  相和  $\gamma$  相, 这一晶型转换集中发生在 3~6 GPa 区间, XRD 谱与红外光谱同时捕捉到  $\alpha$  信号下降和  $\beta$ 、 $\gamma$  信号增强, 验证了晶格转变与构象变化的同步性。

(2) 继续升压,  $\beta$  与  $\gamma$  相晶格逐渐畸变, 非晶化趋势随之出现, 红外光谱同步记录了相变相关的峰位与强度演化。当压力超过 20 GPa 时, 晶格畸变显著加剧, 破坏  $\beta$  与  $\gamma$  相的长程有序, 对应衍射峰逐渐宽化并消失; XRD 谱峰强下降、半高宽增大, 表明整体有序度持续降低。红外区  $\beta$  与  $\gamma$  相特征吸收峰同步减弱, 进一步佐证晶型破坏。

(3) XRD 谱对长程周期性敏感, 晶格碎化即峰消失; FTIR 探测局部构象, 仅需少量重复单元即可给出信号, 因而对残余有序更具耐受性。因此, 高压下红外光谱中仍然可见的“ $\alpha$  信号”应归因于畸变晶格内残存的局部 TGTG' 链段, 而非完整的三维  $\alpha$  晶体。

(4) 2 种探针在相同压力序列下的协同演化清晰地呈现出“晶格先失效、构象后消失”的跨尺度非晶化路径。

综上, PVDF 高压相变是分子链重排与晶格有序度协同演化的复杂过程; 本研究为阐明 PVDF 在极端环境下的结构演化提供了实验依据, 并为其高压应用及性能优化奠定了数据基础。

感谢上海同步辐射装置 BL15U1 的光束线科学家和北京高压科学研究中心高压红外光谱管理员, 在原位高压 X 射线衍射和原位高压红外吸收数据收集和处理过程中提供的支持与帮助!

### 参考文献:

- [1] DUAN B Y, WU K F, CHEN X Y, et al. Bioinspired PVDF piezoelectric generator for harvesting multi-frequency sound energy [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 9(8): 2300348.
- [2] FAN W, LEI R X, DOU H, et al. Sweat permeable and ultrahigh strength 3D PVDF piezoelectric nanoyarn fabric strain sensor [J].

- [Nature Communications](#), 2024, 15(1): 3509.
- [3] MU J L, XIAN S, YU J B, et al. Synergistic enhancement properties of a flexible integrated PAN/PVDF piezoelectric sensor for human posture recognition [J]. [Nanomaterials](#), 2022, 12(7): 1155.
- [4] ZOU X X, ZHU R J, CHEN X, et al. PVDF piezoelectric sensor based on solution blow spinning fibers for structural stress/strain health monitoring [J]. [Smart Materials and Structures](#), 2024, 33(4): 045006.
- [5] ZHOU H J, ZHANG Z J, SUN C X, et al. Biomimetic approach to facilitate the high filler content in free-standing and flexible thermoelectric polymer composite films based on PVDF and Ag<sub>2</sub>Se nanowires [J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2020, 12(46): 51506–51516.
- [6] KUMAR A, KUMAR R, SATAPATHY D K. Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-PVDF composite: a flexible thermoelectric system [J]. [Physica B: Condensed Matter](#), 2020, 593: 412275.
- [7] PAI Y H, XU C, ZHU R Y, et al. Piezoelectric-augmented thermoelectric ionogels for self-powered multimodal medical sensors [J]. [Advanced Materials](#), 2025, 37(6): 2414663.
- [8] FERREIRA A, COSTA C M, CORREA M A, et al. Thermoelectric study of Co<sub>2</sub>FeAl thin films grown onto flexible P(VDF-TrFE-CFE) terpolymer [J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2023, 956: 170333.
- [9] TIWARI V, SRIVASTAVA G. Effect of thermal processing conditions on the structure and dielectric properties of PVDF films [J]. [Journal of Polymer Research](#), 2014, 21(11): 587.
- [10] WANG Z, XUE W Q, YANG Y Z, et al. PMMA brush-modified graphene for flexible energy storage PVDF dielectric films [J]. [Composites Communications](#), 2023, 37: 101411.
- [11] PADURARIU L, BRUNENGO E, CANU G, et al. Role of microstructures in the dielectric properties of PVDF-based nanocomposites containing high-permittivity fillers for energy storage [J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2023, 15(10): 13535–13544.
- [12] CHEN X L, SHI Y H, ZHANG K, et al. Synergistically depressed dielectric loss and elevated breakdown strength in core@double-shell structured Cu@CuO@MgO/PVDF nanocomposites [J]. [Polymer](#), 2024, 307: 127321.
- [13] CHEN Y X, CAO L L, SU Y L, et al. Enhancement of dielectric properties in flexible Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/PVDF composite films [J]. [Ceramics International](#), 2024, 50(3): 4323–4331.
- [14] LOVINGER A J. Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase [J]. [Macromolecules](#), 1982, 15(1): 40–44.
- [15] 陈雨晴, 周峻, 吴锴, 等. 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 多晶型特征的研究进展 [J]. [绝缘材料](#), 2022, 55(4): 1–12.  
CHEN Y Q, ZHOU J, WU K, et al. Research progress in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) polycrystalline characteristics [J]. [Insulating Materials](#), 2022, 55(4): 1–12.
- [16] GREGORIO JR R, UENO E M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) [J]. [Journal of Materials Science](#), 1999, 34(18): 4489–4500.
- [17] WANG W J, FAN H Q, YE Y X. Effect of electric field on the structure and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) studied by density functional theory [J]. [Polymer](#), 2010, 51(15): 3575–3581.
- [18] LI L, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Studies on the transformation process of PVDF from  $\alpha$  to  $\beta$  phase by stretching [J]. [RSC Advances](#), 2014, 4(8): 3938–3943.
- [19] MAO H K, BELL P M, SHANER J W, et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R<sub>1</sub> fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. [Journal of Applied Physics](#), 1978, 49(6): 3276–3283.
- [20] CHAUHAN A, CHAUHAN P. Powder XRD technique and its applications in science and technology [J]. [Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques](#), 2014, 5(5): 212.
- [21] CAI X M, LEI T P, SUN D H, et al. A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR [J]. [RSC Advances](#), 2017, 7(25): 15382–15389.

附录A PVDF 各晶型的衍射晶面 and 不同波长的  $2\theta$  衍射峰表 A1 PVDF  $\alpha$  晶型的衍射晶面和波长为 1.541 8 和 0.619 9 Å 的  $2\theta$  衍射峰Table A1 Diffraction planes of PVDF  $\alpha$ -phase and corresponding  $2\theta$  peaks at wavelengths of 1.541 8 and 0.619 9 Å

Crystal planes <sup>[15]</sup>	$2\theta/(\circ)$			
	$\lambda=1.541\ 8\ \text{Å}$		$\lambda=0.619\ 9\ \text{Å}$	
	Calculation <sup>[15]</sup>	Experiment <sup>[15]</sup>	Calculation	Experiment
(100)	17.88	17.40	7.25	6.98
		17.50		7.02
		17.66		7.10
		17.70		7.12
		17.80		7.16
		17.94		7.24
		18.10		7.32
(020)	18.41	18.20	7.43	7.34
		18.30		7.40
		18.40		7.44
		18.38		7.38
(110)	20.14	18.50	8.07	7.44
		18.80		7.54
		19.70		7.94
		19.90		8.00
		20.00		8.06
(201)/(310)		20.04		8.08
		20.10		8.10
		26.20		10.46
		26.30		10.50
(021)	26.69	19.90	10.69	8.00
		20.20		8.14
		26.50		10.54
		26.56		10.60
		26.60		10.64
(111)	27.97	26.78	11.90	10.74
		27.80		11.06
(130)		27.92		11.10
		33.20		13.14
(200)	36.22	35.70	14.26	14.22
		35.90		14.32
		36.12		14.36
(002)	38.99	38.80	15.40	15.38
		39.00		15.42
(022)	43.51	57.40	17.18	22.34

表 A2 PVDF  $\beta$  晶型的衍射晶面和波长为 1.541 8 和 0.619 9 Å 的  $2\theta$  衍射峰Table A2 Diffraction planes of PVDF  $\beta$ -phase and corresponding  $2\theta$  peaks at wavelengths of 1.541 8 and 0.619 9 Å

Crystal planes <sup>[15]</sup>	$2\theta/(\circ)$			
	$\lambda=1.541\ 8\ \text{Å}$		$\lambda=0.619\ 9\ \text{Å}$	
	Calculation <sup>[15]</sup>	Experiment <sup>[15]</sup>	Calculation	Experiment
(200)	20.70	20.70	8.36	8.36
		20.80		8.38
(110)	20.85	20.80	8.42	8.38
(200)/(110)	20.70 20.85	20.00	8.30 8.37	8.06
		20.26		8.16
		20.30		8.18
		20.60		8.32
(001)	35.05	35.60	14.00	14.12
		36.37		14.32
		36.53		14.44
(310)/(020)	36.53	37.0	14.44	14.56
		36.60		14.44
(020)/(101)	36.68	36.60	14.50	14.44
		36.60		14.44
(221)	56.08	56.10	21.84	21.86
		56.90		22.14

表 A3 PVDF  $\gamma$  晶型的衍射晶面和波长为 1.541 8 和 0.619 9 Å 的  $2\theta$  衍射峰Table A3 Diffraction planes of PVDF  $\gamma$ -phase and corresponding  $2\theta$  peaks at wavelengths of 1.541 8 and 0.619 9 Å

Crystal planes <sup>[15]</sup>	$2\theta/(\circ)$			
	$\lambda=1.541\ 8\ \text{Å}$		$\lambda=0.619\ 9\ \text{Å}$	
	Calculation <sup>[15]</sup>	Experiment <sup>[15]</sup>	Calculation	Experiment
(020)	18.37	18.40	7.39	7.44
		18.50		7.44
(002)	19.38	19.20	7.75	7.74
(110)	20.09	20.00	7.99	8.06
		20.04		8.08
		20.10		8.10
(110)/(201)	20.09 37.96	20.20	15.20	8.14
		20.30		8.18
(110)/(101)	20.75	20.30	8.32	8.18
		20.75		8.18
(022)	26.77	26.80	10.74	10.74
(200)	36.22	36.00	14.50	14.34
		36.20		14.36
(201)/(041)/(132)	37.96 38.47 39.17	39.20	15.39	15.48
		39.20		15.48
		39.17		15.60

表 A3 (续)  
Table A3 (Continued)

Crystal planes <sup>[15]</sup>	$2\theta/(\circ)$			
	$\lambda=1.5418 \text{ \AA}$		$\lambda=0.6199 \text{ \AA}$	
	Calculation <sup>[15]</sup>	Experiment <sup>[15]</sup>	Calculation	Experiment
(132)	39.17	39.50	15.60	15.60
(211)	39.17	38.70 39.00	15.60	15.36 15.42
(004)	39.34	39.30	15.67	15.58
(140)	41.62	41.70	16.64	16.46
(212)	43.29	43.20	17.32	17.16

表 A4 PVDF 不同晶型的 FTIR 专属特征吸收峰  
Table A4 FTIR exclusive characteristic absorption peaks of different crystal phase of PVDF

Crystal phase	Wave numbers/cm <sup>-1</sup>
$\alpha$	410, 489, 532, 614, 763, 795, 854, 975, 1 149, 1 209, 1 383, 1 423
$\beta$	445, 468, 473, 509, 840, 879, 1 073, 1 275, 1 401, 1 431
$\gamma$	431, 482, 776, 811, 833, 1 234, 1 429

## Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Phase Transitions under *In-Situ* High Pressure

ZHANG Shenghan<sup>1,2,3</sup>, LI Ting<sup>1</sup>, ZHANG Xiaojun<sup>1</sup>, CHEN Zhiqiang<sup>1,3</sup>

(1. Arrayed Materials (China) Co., Ltd., Shenzhen 518110, Guangdong, China;

2. Department of Materials and Chemical Engineering, School of Energy and Materials,  
Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

3. Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research (HPSTAR), Shanghai 201203, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a versatile semi-crystalline polymer exhibiting outstanding piezoelectric, pyroelectric and dielectric properties, and is therefore widely employed in sensors, energy devices and biomedical applications. Its performance is governed by crystallinity and the polymorphic constitutiona ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ), among which the polar  $\beta$ -phase possesses superior electromechanical characteristics compared with the non-polar  $\alpha$ -phase. Nevertheless, the  $\alpha$ -phase remains the most stable and the most readily obtained thermodynamical form. The structural evolution of PVDF under high pressure is investigated by means of *in situ* X-ray diffraction and Fourier-transform infrared spectroscopy. At ambient conditions the powder consists primarily of the  $\alpha$ -phase with a minor fraction of  $\beta$ . Upon compression to 0–20 GPa, the  $\alpha$  phase gradually diminishes; the emergence of new diffraction peaks and band shifts indicates sequential  $\alpha \rightarrow \beta$  and  $\beta \rightarrow \gamma$  transformations, accompanied by a pronounced increase in  $\beta$  content and concomitant formation of  $\gamma$ . When the pressure exceeds 20 GPa, severe lattice distortion destroys long-range crystalline order, resulting in peak broadening and eventual amorphization. The study unveils the intricate interplay between pressure-induced chain rearrangement and polymorphic transitions, clarifies the high-pressure phase-transformation pathway and structural evolution of PVDF, and thereby deepens the structure–property understanding of this polymer. The findings also provide a theoretical basis for tailoring its performance under extreme conditions and for designing high-pressure technologies.

**Keywords:** PVDF; high pressure; structural phase transition; *in-situ* X-ray diffraction