

doi: 10.3969/j.issn.1674-1242.2023.02.002

聚偏二氟乙烯膜的压电仿真及结构优化

颜丽琴, 严荣国, 郭旭东

(上海理工大学健康科学与工程学院, 上海 200093)

【摘要】 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 可用于设计贴合人体的柔性压力传感器, 具有广泛的研究和应用前景。但 PVDF 的压电常数低, 传感器灵敏度受到限制。为了研究 PVDF 膜在应用于压力传感器时的压电性能, 利用 COMSOL 建立压电仿真模型, 计算稳态下 PVDF 膜承受低压力载荷产生的电势、表面电荷密度及应力分布。对比仿真结果与理论计算值, 验证了所建立的仿真方法和仿真模型的正确性。仿真发现, 采用刚性基底的 PVDF 膜在长、宽方向产生的应力对压电性能有减弱作用, 进一步验证了通过缩减 PVDF 膜的长、宽, 可以提升压电性能的几何结构优化方法。此外, 仿真对比了刚性、柔性基底下 PVDF 膜的应力状态, 并发现柔性基底下的应力状态可导致明显更高的压电输出。该研究结合了仿真方法与压电理论, 可以为 PVDF 材料的其他基础研究提供方法参考, 研究结果可以为 PVDF 柔性压力传感器的结构设计和优化提供启发, 以期获得更高的传感器灵敏度。

【关键词】 聚偏二氟乙烯 (PVDF); 压电效应; COMSOL 仿真; 柔性压力传感器; 灵敏度

【中图分类号】 TB324

【文献标志码】 A

文章编号: 1674-1242 (2023) 02-0119-09

Piezoelectric Simulation and Structural Optimization of PVDF Films

YAN Liqin, YAN Rongguo, GUO Xudong

(School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

【Abstract】 PVDF has a great potential to be a core material for designing flexible pressure sensors fit on the human body. However, the piezoelectric constant of PVDF is low and the sensor sensitivity is limited. In order to study the piezoelectric properties of PVDF films when applied to pressure sensors, a piezoelectric simulation model is established using COMSOL to calculate the potential, surface charge density and stress generated by PVDF film under a low-pressure load in steady state. The correctness of the simulation method and model is verified by comparing the simulation results with the piezoelectric equation calculation results. It is found the stress generated in the length and width directions of PVDF film using rigid substrate weakens the piezoelectric properties, then a structural optimization method is verified to improve piezoelectric properties by reducing the length and width of PVDF films. In addition, the stress state of PVDF film using rigid and flexible substrate is compared, and it is found that the stress state of flexible substrate can lead to significantly higher piezoelectric output. This research combining simulation method with piezoelectric theory, can provide reference for other basic research of PVDF materials in terms of methods, and the research results may provide inspiration for the structural design and optimization of PVDF flexible pressure sensors, to obtain higher sensor sensitivity.

【Key words】 Polyvinylidene Fluoride (PVDF); Piezoelectric Effect; COMSOL Simulation; Flexible Pressure Sensor; Sensitivity

收稿日期: 2023-03-22。

基金项目: 上海市自然科学基金 (20ZR1437700) 面上项目。

作者简介: 颜丽琴 (1992—), 女, 山西省运城市人, 硕士研究生, 从事 PVDF 压力传感器方面的研究工作。

通信作者: 严荣国, 男, 副教授, 硕士生导师, 电话 (Tel.): 13370260817, E-mail: yanrongguo@usst.edu.cn。

0 引言

微电子、人工智能和 5G 等先进技术促进了医疗物联网 (Internet of Medical Things, IoMT) 技术的发展, 可随身佩戴、嵌入衣服中甚至粘贴在皮肤上, 进行实时数据获取、发送和接收的智能可穿戴设备是 IoMT 的重要组成部分^[1]。可穿戴医疗设备的研究广泛集中在质量轻、便携、高柔韧性和拉伸性、与人体贴合度高的柔性可穿戴生物传感器上, 包括测量人体生化信号 (如尿液、汗液等) 和物理信号 (如应变、压力等) 等各种应用类型的传感器^[2,3]。

聚偏二氟乙烯 (Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 是一种有机高分子压电材料, 具有柔韧、轻量、易加工、低频响应好及生物相容性良好等特点, 可设计为固定贴合在人体曲面, 对人体呼吸、脉搏和血压等生理信号进行检测的可穿戴柔性压力传感器, 具有很广泛的应用前景^[4,5]。在目前的压电聚合物材料中, PVDF 材料具有较好的压电性能^[6,7], 但相对于压电常数可达几百 pC/N 的压电陶瓷, PVDF 的压电常数通常仅有几 pC/N 到几十 pC/N, 压电性能较弱^[8,9], PVDF 传感器的灵敏度受到限制。在提升 PVDF 压电输出性能的研究中, 大多数研究从材料的微观结构出发, 着重研究如何提高 PVDF 中具有最强压电特性的 β 相的含量, 如改进 PVDF 膜的制造工艺, 或者在 PVDF 基体中添加高压电性能的填料, 形成 PVDF 复合材料, 以及合成 PVDF 共聚物等, 使基于 PVDF 的压电材料的压电性能得到很大改善^[10,11]。2016 年, Shin 等^[12]使用 ZnO/PVDF 混合膜制备了可实时监测心率的高灵敏度无线压力传感器, 检测压力低至 4Pa。此外, 还有研究证实, 通过优化 PVDF 膜的宏观物理结构, 可以改善压电输出性能。2014 年, Chen 等^[13]介绍了一种 PVDF 膜表面形态控制技术, 制备了多层多孔结构的 PVDF 膜, 提高了膜的可压缩性, 同时增大了电荷收集面积, 使压电输出增加了 1 倍。2022 年, Yuan 等^[14]设计了一种仿生鱼类侧面曲线的 PVDF 呼吸监测传感器, 对微弱力的检测极限低至 0.0005N, 可以准确监测各种呼吸状态。

相比 PVDF 共聚物和复合材料, 纯 PVDF 材料的压电常数低, 在传感领域的应用仍然受到限制。研究 PVDF 的压电性能, 厘清其压电规律, 不仅对设计高灵敏度的 PVDF 柔性压力传感器具有重要意义, 还可以帮助理解与开发高压电性能的 PVDF 共聚物和复合材料。本文使用 COMSOL 仿真软件, 对 PVDF 膜的压电性能进行仿真研究, 并将仿真结果与压电方程理

论计算值进行对比, 建立了完整、准确的仿真方法。本文还进一步根据仿真中发现的应力对压电性能的影响, 提出并验证了可改善 PVDF 膜压电性能的结构优化方式。

1 实验方法及材料

1.1 PVDF 的分子结构与极化

PVDF 压电材料是一种分子式为 $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ 的半结晶高分子聚合物, 材料中同时存在结晶区和非结晶区^[15]。在结晶区, 组成 PVDF 高分子链的重复单元—— CH_2CF_2 , 在空间中周期性地重复排列, 材料具有规则的晶体结构。由于高分子链的内旋转作用, 分子链中的氢、氟原子基团围绕 C-C 单键旋转, 产生不同的特定排布方式, 从而形成不同的分子链构象。PVDF 按照分子链构象的不同, 具有不同的晶型, 图 1 为具有代表性的两种晶型: α 晶型的 PVDF 分子链为 TGTG' (反式旁式交替) 构象, 碳原子所在的主链在空间中略微扭曲, 呈螺旋形排列; β 晶型的 PVDF 分子链为 TTTT (全反式) 构象, 主链呈平面锯齿形排列。一般来说, 在 TTTT 构象中, 分子中相邻碳原子上的基团间距最远, 相互之间排斥力最小, 是分子最稳定的存在状态。但是, 由于 PVDF 分子中有较大的氟原子基团, 以 TTTT 构象排列时, 氟原子全部排列在一侧, 较为拥挤。而在 TGTG' 构象中, 氟原子基团之间的空间位阻最小, 能量最低, 结构最稳定。因此, PVDF 一般以 α 相存在, 可以通过拉伸等处理方式转化为 β 相^[16,17]。

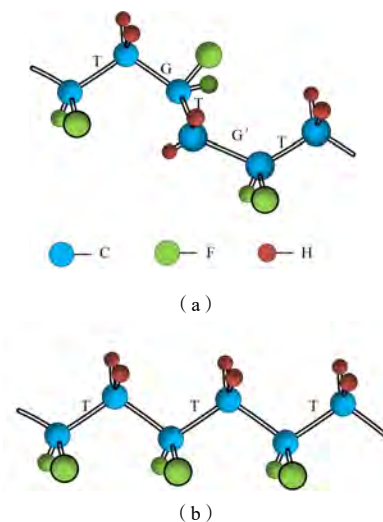


图 1 PVDF 的两种代表晶型

Fig. 1 Two typical crystalline forms of PVDF

(a) α 晶型; (b) β 晶型

(a) α -crystalline form; (b) β -crystalline form

PVDF 的分子结构中存在 C-F 共价键, C、F 原子共用电子对, 但是相对 C 原子来说, F 原子吸引电子的能力更强, 呈现电负性, 因此共用电子对中的电子更偏向 F 原子, 从而使 C-F 共价键产生极性, 形成 CF_2 电偶极子^[17]。从图 1 可以看出, β 相 PVDF 分子中的 CF_2 偶极子取向一致, 均垂直于 C-C 主链方向, 且一个晶胞中通过两条分子链, 这两条分子链的 CF_2 偶极子取向也相同, 因此 β 相 PVDF 具有最大的单个晶胞电偶极矩, 极性最强。对于 α 相 PVDF 分子, 一个晶胞中通过两条分子链, 这两条分子链的 CF_2 偶极子取向相反, 因此电偶极矩相互抵消, 没有极性。 β 相 PVDF 有压电性, α 相 PVDF 无压电性^[18]。

β 相 PVDF 需要经过电场极化处理才具有压电效应。如图 2 所示, 虽然 β 相 PVDF 分子的单个晶胞具

有最大的电偶极矩, 但是由于 PVDF 材料中包含很多条高分子链, 且所有分子都在进行无规则的热运动, 因此材料中的电偶极子杂乱无序, 电偶极矩相互抵消, 材料整体不显电性。对材料施加极化电场后, 所有的电偶极子在电场的作用下均转向电场方向, 电偶极矩矢量和不再为零, 材料被外电场极化。这一过程与电介质极化非常相似, 但 PVDF 压电材料与一般电介质不同的地方在于, 当撤去极化电场后, 电介质材料恢复到极化前的状态, 电偶极矩矢量和恢复为零; 而在 PVDF 压电材料中, 由于极化电场作用而发生定向转动的电偶极子, 在撤掉极化电场后仍然会保留一部分方向性, 电偶极矩矢量和不为零, 这一现象称为 PVDF 压电材料的剩余极化^[19]。

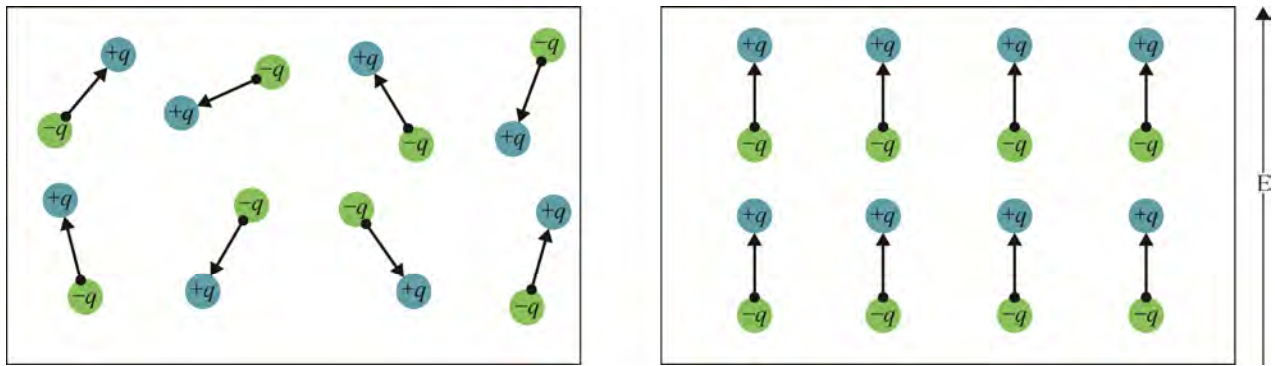


图 2 PVDF 的极化处理

Fig. 2 Polarization treatment of PVDF

1.2 PVDF 的压电效应与压电方程

基于 PVDF 的压力传感器应用正压电效应, 如图 3 所示, 经过极化的 β 相 PVDF 膜在外界压力的作用下发生形变, 膜的对应表面产生极化电荷, 且电荷量与外力呈线性关系。极化电荷由贴在 PVDF 膜上的电极引出, 从而将压力信号转化为电信号, 实现对压力的测量。

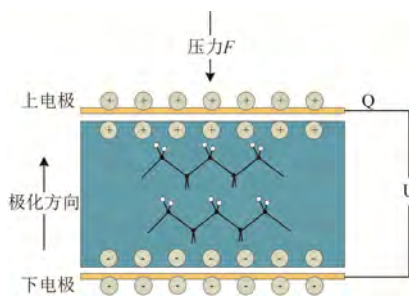


图 3 PVDF 压力传感器的检测原理

Fig. 3 Detection principle of PVDF pressure sensor

压电效应是材料的力学性质与电学性质之间的一种线性耦合效应, 压电方程则利用电学量 (电位移 \mathbf{D} 、电场 \mathbf{E})、力学量 (应力 \mathbf{X} 、应变 \mathbf{x}), 以及耦合矩阵之间的线性方程, 定量描述了这种线性耦合效应。常用的压电方程为如式 (1) 所示的第一类压电方程^[20], 方程以应变 \mathbf{x} 和电位移 \mathbf{D} 作为因变量 (故第一类压电方程又称为应变-电荷型方程), 以应力 \mathbf{X} 和电场 \mathbf{E} 作为自变量。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{X}} & \mathbf{d} \\ \mathbf{d}^{\text{T}} & \mathbf{s}^{\mathbf{E}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{X} \end{pmatrix} \quad (1)$$

由于 PVDF 材料的各向异性, 压电方程中的各个量均为定义在直角坐标系中的张量。定义 PVDF 压电材料的坐标系轴编号为 1~3。其中, 3 轴为材料的极化方向, 即极化后 PVDF 材料中电偶极子的一致取向; 1 轴为材料的拉伸方向; 2 轴的方向通过右手定则确定^[21]。式 (1) 中的电位移 $\mathbf{D}=[D_1 \ D_2 \ D_3]^{\text{T}}$, 分别表示

在垂直于 1、2、3 轴的表面产生的电位移; 电场 $E=[E_1 E_2 E_3]^T$, 分别表示沿 1、2、3 轴方向的电场; 应变 $x=[x_1 x_2 x_3 x_4 x_5 x_6]^T$, $x_1、x_2、x_3$ 分别表示沿 1 轴、2 轴、3 轴 3 个方向的伸缩应变, $x_4、x_5、x_6$ 分别表示沿 1 轴、2 轴、3 轴 3 个方向的切应变; 应力 $X=[X_1 X_2 X_3 X_4 X_5 X_6]^T$, $X_1、X_2、X_3$ 分别表示沿 1 轴、2 轴、3 轴 3 个方向的正应力, $X_4、X_5、X_6$ 分别表示沿 1 轴、2 轴、3 轴 3 个方向的切应力。 ϵ^X 为 3×3 阶介电常数矩阵, d 为 3×6 阶压电常数矩阵, d^T 为 d 的转置矩阵, s^E 为 6×6 阶弹性顺应常数矩阵。

本文研究 PVDF 膜在应用于压力传感器时的性能, 外部激励外部电场 E 为 0, 且传感器的输出量为电学量, 因此具有应用意义的是压电方程中的电学部分 $D=dX$ 。压力传感器的 PVDF 膜都经过极化处理, 压电常数矩阵符合 2mm 点群, 则适用于 PVDF 压力传感器的压电方程可写为

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} \quad (2)$$

通常情况下, 在应用于 PVDF 压力传感器时, PVDF 膜的方位与定义材料的直角坐标系之间的关系如图 4 所示。薄膜的厚度方向与材料的第 3 极化轴方向平行, PVDF 膜垂直于极化轴的上、下表面放置电极。本研究将这两个面分别称为 PVDF 膜的上、下电极面, 电极面上的电位移为

$$D_3 = d_{31}X_1 + d_{32}X_2 + d_{33}X_3 \quad (3)$$

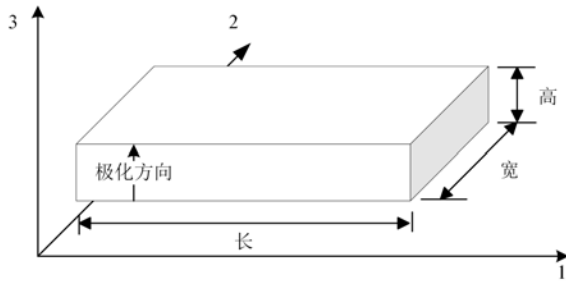


图 4 PVDF 膜在材料坐标系中的方位

Fig. 4 Orientation of the PVDF film in material coordinate system

当 PVDF 膜在刚性基底模式下, 承受沿厚度方向的载荷时, 应力也主要沿厚度方向, 另外两个方向的应力 $X_1、X_2$ 忽略不计。式 (3) 可以简写为

$$D_3 \approx d_{33}X_3 \quad (4)$$

电位移 D 是一个用来描述电场 E 的辅助矢量, 由电场 E 和极化强度 P 进行定义, 定义式为 $D=\epsilon_0E+P$ 。PVDF 膜电极面的表面极化电荷密度 σ_3 等于极化强度 P_3 , 当电场 E 为 0 时, $D=P$, 则电极面的极化电荷量为

$$\sigma_3 = D_3 \quad (5)$$

PVDF 膜在正压电效应下可等效为一个电容, 上、下电极面积累等量异号的极化电荷, 电荷量 $Q_3=D_3A$, 电容值 $C = \epsilon_0\epsilon_rA/h$ 。其中, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为 PVDF 的相对介电常数, A 为电极面的表面积, h 为 PVDF 膜的厚度。则上、下电极面之间的电势差为

$$U_3 = \frac{Q_3}{C} = \frac{Q_3h}{\epsilon_0\epsilon_rA} = \frac{D_3h}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (6)$$

1.3 PVDF 膜压电性能的有限元仿真

电势与极化电荷量都可以反映 PVDF 膜的压电输出性能, 本研究将电势及单位面积上的电荷量 (即表面电荷密度) 作为评价 PVDF 膜压电输出性能的指标。在实际应用中, PVDF 膜的厚度为微米级别。仿真研究了在稳态下, 长 5mm、宽 3mm、厚 0.2mm 的 PVDF 膜承受 1kPa (相当于人类手指可以感知到的最小压力) 的低压力载荷时的输出电势和表面电荷密度。建立 PVDF 膜有限元仿真模型的过程如下。

几何模型: 选用 COMSOL 软件“几何”节点下的“长方体”体素, 在“长方体”子节点中通过对“宽度”“深度”“高度”进行参数设定, 建立 PVDF 膜的几何模型。

材料添加: 选择 COMSOL 材料库中的 Polyvinylidene fluoride (PVDF)。

极化方向定义: 进行压电仿真时必须定义压电材料的极化方向, 软件默认全局坐标系的 3 轴方向为压电材料的极化方向。若所建立模型的极化方向为其他方向, 则需要创建一个用户定义坐标系, 对材料属性进行正确的定义。此次建立的仿真模型, 材料的极化方向与 PVDF 膜的厚度方向相同, 即与全局坐标系的 3 轴方向相同。

边界条件设置: 使用 COMSOL 进行压电仿真时, 边界条件设置包括固体力学和静电两部分。在进行固体力学部分的边界条件设置时, 在 PVDF 膜的上表面施加如图 5 (a) 所示的 1kPa 压力载荷; 将 PVDF 膜的下表面设置为固定约束, 在任意方向都不发生位移;

“压电材料”节点中的本构关系选择“应变-电荷型”，即采用第一类压电方程作为有限元仿真的本构方程。进行静电部分的边界条件设置时，在计算表面电势时，将 PVDF 膜的下表面接地，作为零电势参考点；在计算表面电荷密度时，将 PVDF 膜的上、下表面均接地。这种区分设置将在 3.1 节进行讲解。

网格划分：网格划分对仿真结果的准确性有很大影响，网格越细，越能减少仿真本身存在的计算误差。但由于网格单元过多会占用大量的计算资源，造成计算速度缓慢，因此划分网格应在能保证仿真解准确的前提下，尽量减少网格单元的数量。本次仿真的几何模型为比较简单的平坦面，可采用“扫掠”的网格划分方式，将网格大小设定为 COMSOL 物理场控制网格中预定义的“常规”，划分网格后的有限元模型如图 5 (b) 所示。

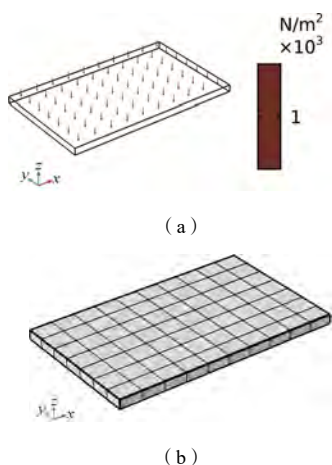


图 5 PVDF 膜的仿真模型

Fig. 5 Simulation model of the PVDF film
(a) 压力载荷; (b) 网格划分
(a) Pressure load; (b) Mesh-plotting

2 实验结果

2.1 PVDF 膜压电性能仿真结果

图 6 为 PVDF 膜在 1kPa 压力载荷作用下输出电势的三维分布，由图可知，被设定为“接地”的下电极面电势为 0，上电极面的最大电势为 94.8mV。在仿真计算 PVDF 膜的表面电荷密度时，采用间接测量法。图 7 为中间量感应电荷密度的三维分布，PVDF 膜的表面电荷密度与感应电荷密度等大异号（这一部分将在 3.1 节进行详细说明）。由图 7 可知，对应上电极面的感应电荷密度为 $-0.02\mu\text{C}/\text{m}^2$ ，对应下电极面的感应电荷密度为 $0.02\mu\text{C}/\text{m}^2$ ，则 PVDF 膜上电极面的表面

电荷密度为 $0.02\mu\text{C}/\text{m}^2$ ，积累正电荷，下电极面的表面电荷密度为 $-0.02\mu\text{C}/\text{m}^2$ ，积累负电荷，上、下电极面产生的正、负电荷密度大小相等。由图 6、图 7 可知，电势和表面电荷密度在同一个电极面上的分布并不处处相等，越靠近薄膜的边缘，电势和表面电荷密度值越大。这种电势和电荷分布不均匀，是由于薄膜表面的应力分布不均匀造成的，同时也反映出 PVDF 压电效应产生的极化电荷是受束缚的电荷，不能自由移动。

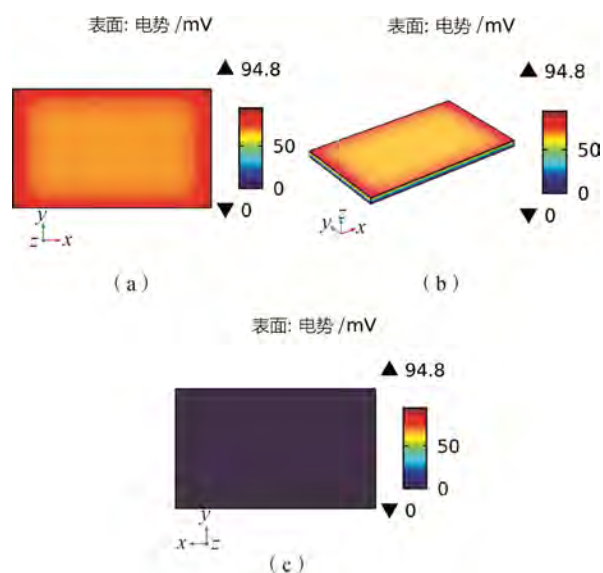


图 6 PVDF 膜的电势输出

Fig. 6 Output voltage of the PVDF film
(a) 上电极面; (b) 整体视图; (c) 下电极面
(a) Upper surface; (b) Overall view; (c) Lower surface

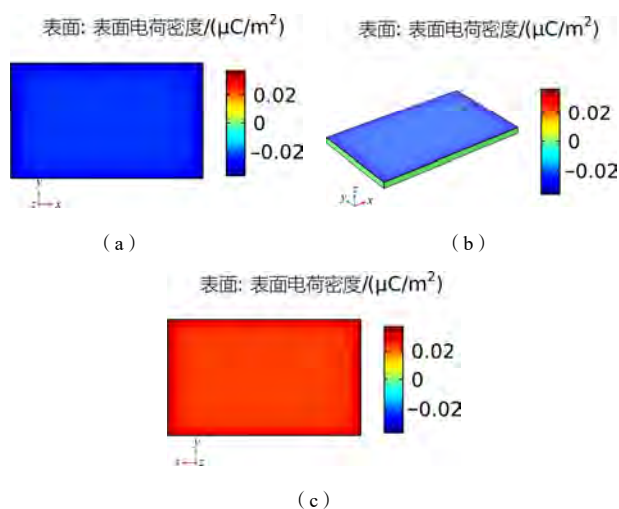


图 7 PVDF 膜的表面电荷密度

Fig. 7 Surface charge density of the PVDF film
(a) 上电极面; (b) 整体视图; (c) 下电极面
(a) Upper surface; (b) Overall view; (c) Lower surface

由于电极面的电荷和电势分布不均匀，因此在 COMSOL 软件中分别计算了上电极面的电势 U_3 、表面电荷密度 σ_3 和电位移 D_3 的表面平均值，作为表征 PVDF 膜压电输出性能的指标值，计算结果如表 1 所示。由表 1 可知，上电极面的表面电荷密度 σ_3 和电位移 D_3 相等，符合已知的物理理论。

表 1 表面平均值汇总

Tab. 1 Summary of the surface average calculation results

	U_3/mV	$\sigma_3/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	$D_3/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$
表面平均值	71.05	2.41×10^{-8}	2.41×10^{-8}

2.2 仿真结果验证

仿真中使用了 COMSOL 材料库中的 PVDF 材料，材料主要参数如表 2 所示。为了验证仿真模型的准确性，将表 2 中的参数代入压电方程进行计算，并将计算得到的理论值与仿真结果进行比较。

表 2 PVDF 的仿真参数设置

Tab. 2 Parameters of PVDF set in the simulation model

参数名称	数值
压电常数 $d_{31}/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	1.358×10^{-11}
压电常数 $d_{32}/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	1.476×10^{-12}
压电常数 $d_{33}/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	-3.38×10^{-11}
相对介电常数 ϵ_{r33}	7.74

仿真中对 PVDF 膜的上表面施加了 1kPa 的压力载荷，根据式 (4)、式 (5)，上电极面的表面电荷密度理论值为

$$\sigma_3 = D_3 = 3.38\times 10^{-8}\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$$

表 1 中仿真计算得到的 $D_3 = 2.41\times 10^{-8}\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ，两个数值之间出现差距的原因是，根据压电方程推导出的式 (4) 省略了沿长、宽方向的应力 X_1 、 X_2 ，计算结果为估值。但在实际情况中，PVDF 膜在承受沿厚度方向的压力载荷时，虽然主要产生在厚度方向的应力和压缩形变，但在长、宽方向也产生了一定程度的拉伸形变和应力，且仿真软件在计算时并没有忽略这两个应力对电位移的作用。在仿真模型中，上电极面长、宽方向的应力 X_1 、 X_2 分布如图 8 所示。如果在仿真模型中将 PVDF 的压电常数 d_{31} 和 d_{32} 都设置为 0，即在仿真中将应力 X_1 、 X_2 的作用去除，则仿真得到的 $D_3 = 3.40\times 10^{-8}\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ，与理论值之间的误差为 0.59%，证明了仿真模型的准确性。因为仿真得到的电位移 D_3 与理论值之间的差距是由理论计算的理想性导致的，

并不是仿真方法的问题，因此在进一步采用压电方程计算输出电势的理论值时，代入了电位移 D_3 的仿真值，根据式 (6)，上下电极面之间的电势差为

$$U_3 = 70.37\text{mV}$$

仿真值与理论值之间的误差为 0.96%。因此，仿真结果与压电方程计算结果具有良好的一致性，表明了本研究中建立的仿真方法和仿真模型的正确性。

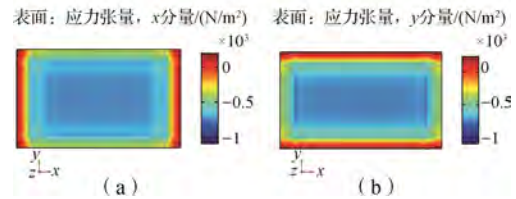


图 8 PVDF 膜上电极面的应力分布

Fig. 8 Stress generated in the upper surface of PVDF film

(a) 长度方向的应力 X_1 ; (b) 宽度方向的应力 X_2

(a) Stress X_1 along length direction; (b) Stress X_2 along width direction

2.3 几何结构优化

通过以上仿真可以发现，当 PVDF 膜承受厚度方向的压力载荷时，不仅产生了沿厚度方向的应力，还产生了沿长、宽方向的应力，且应力值为负，而在 PVDF 材料的压电常数矩阵中，压电常数 d_{31} 、 d_{32} 为正值，因此应力 X_1 、 X_2 对电位移 D_3 有减弱作用，降低了 PVDF 膜的压电输出。本研究从 PVDF 膜的几何结构出发，仿真研究了 PVDF 膜的长、宽对长、宽方向的应力 X_1 、 X_2 及 PVDF 膜压电输出性能的影响。为了保证仿真中变量的唯一性，仿真分为两部分进行：① 将 PVDF 膜的长度 l 作为唯一的变量，仿真结果如表 3 所示；② 将 PVDF 膜的宽度 w 作为唯一的变量，仿真结果如表 4 所示。进行几何结构优化仿真时，除几何尺寸改变外，其他仿真条件均保持不变，包括材料、极化方向、边界条件设置及网格划分，与 1.3 节的仿真设置均一致。

表 3 长度影响 PVDF 膜压电性能的仿真结果

Tab. 3 Simulation results of the effect of length on the piezoelectric properties of PVDF film

l/mm	U_3/mV	$\sigma_3/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	$X_1/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$	$X_2/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$
5.0	71.05	2.41×10^{-8}	-559.62	-511.21
4.5	71.34	2.42×10^{-8}	-547.21	-507.43
4.0	71.72	2.43×10^{-8}	-531.57	-501.66
3.5	72.20	2.45×10^{-8}	-512.11	-494.95
3.0	72.84	2.47×10^{-8}	-487.21	-487.07

表 4 宽度影响 PVDF 膜压电性能的仿真结果

Tab. 4 Simulation results of the effect of width on the piezoelectric properties of PVDF film

w/mm	U_3/mV	$\sigma_3/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	$X_1/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$	$X_2/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$
3.0	71.05	2.41×10^{-8}	-559.62	-511.21
2.5	71.34	2.42×10^{-8}	-547.21	-507.43
2.0	72.13	2.45×10^{-8}	-526.66	-416.10
1.5	73.18	2.48×10^{-8}	-494.55	-323.34
1.0	75.05	2.55×10^{-8}	-440.63	-165.67

由表 3、表 4 可知, 无论是缩减 PVDF 膜的长度还是宽度, 这两个方向的应力值都会减小, 电极面上的电势和表面电荷密度增大。将 PVDF 膜的长、宽同时缩减为原来的一半进行仿真, 得到的结果为: 上电极面的表面平均电势为 75.05mV, 比原来的 71.05mV 提升了 5.63%; 表面电荷密度为 $2.56\times 10^{-8}\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$, 比原来的 $2.41\times 10^{-8}\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 提升了 6.22%。根据仿真结果可知, 若将 PVDF 膜切割为多个小尺寸的膜片, 在外部压强载荷相同的情况下, 小尺寸膜片的输出电势和表面电荷密度都会增大, 则将切割成的多个小尺寸膜片产生的电荷均用信号线引出, 收集到的总电荷量也将大于原尺寸的 PVDF 膜所产生的电荷量。

2.4 基底对 PVDF 膜压电输出性能的影响

PVDF 压力传感器中 PVDF 膜的基底可以采用刚性材料或柔性材料。为了研究不同基底对 PVDF 膜压电输出性能的影响, 本研究分别建立了常用的刚性 Nylon 塑料基底和柔性 PDMS 基底两种仿真模型进行对比。基底尺寸与 PVDF 膜相同, 长、宽、厚分别为 5mm、3mm、0.2mm。在仿真中进行材料设置时, 刚性基底直接选用 COMSOL 材料库中的 Nylon, 柔性基底直接选用 COMSOL 材料库中的 PDMS。两种基底的材料参数如表 5 所示。在固体力学部分的边界条件设置中, 将基底的下表面设置为固定约束, 在 PVDF 膜的上表面施加 1kPa 压力载荷; 静电部分边界条件设置和网格划分与 1.3 节的仿真设置一致, 因此不再详细叙述。仿真得到的电势 U_3 、表面电荷密度 σ_3 及 3 个方向的应力值 X_1 、 X_2 、 X_3 如表 6 所示。

表 5 两种基底的材料参数

Tab. 5 Material parameters of two kinds of substrate

材料名称	密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	杨氏模量/MPa	泊松比
Nylon	1 150	2 000	0.40
PDMS	970	0.75	0.49

表 6 基底影响 PVDF 膜压电性能的仿真结果

Tab. 6 Simulation results of the effect of substrate on the piezoelectric properties of PVDF film

基底类型	U_3/mV	$\sigma_3/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	$X_1/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$	$X_2/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$	$X_3/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$
Nylon	79.188	2.69×10^{-8}	-416.35	-330.47	-1001.3
PDMS	119.39	4.11×10^{-8}	2 028.1	2 811.5	-983.01

通过对比发现, 两种基底, PVDF 膜承受压力载荷时, 厚度方向产生的应力 X_3 相差不大。采用柔性基底时, PVDF 膜在长、宽方向产生的应力 X_1 、 X_2 远大于采用刚性基底时产生的应力, 且应力值为正值, 对 PVDF 膜的压电输出起正向作用, 因此产生的电势和表面电荷密度都远大于刚性基底。由此次对比仿真可知, 采用刚性基底时, 在厚度方向压力载荷的作用下, PVDF 膜的压电输出主要由厚度方向的应力 X_3 决定, 长、宽方向的应力 X_1 、 X_2 对压电输出作用小, 且为减弱作用; 采用柔性基底时, PVDF 膜在长、宽方向产生的应力 X_1 、 X_2 对膜压电输出的贡献增大, 且 3 个方向的应力都对薄膜的压电输出起正向作用, 采用柔性基底可以显著改善 PVDF 膜的压电输出性能。

柔性基底对 PVDF 膜压电输出性能的改善与基底的杨氏模量有关。相比杨氏模量达到吉帕斯卡级别的刚性塑料基底, PDMS 是一种杨氏模量很低的柔性高分子材料, 杨氏模量一般为几百千帕到几兆帕。低杨氏模量使 PDMS 在受到压力载荷时产生很大的形变, 导致黏附在上面的 PVDF 膜形变量也增大。如图 9 所示为在 1N 总压力面载荷作用下, 在刚性 Nylon 基底和柔性 PDMS 基底, PVDF 膜长、宽方向产生的位移。由图 9 可知, 在刚性基底, PVDF 膜长度方向的最大位移为 0.15nm, 宽度方向的最大位移为 0.1nm; 而在柔性基底, PVDF 膜在长、宽方向的最大位移分别为 1nm、1.5nm。由此可知, 相比刚性基底, 使用柔性基底时, PVDF 膜长、宽方向发生了很大的拉伸形变, 从而产生了较大的应力正值, 使得输出电压和表面电荷密度更大。

3 讨论

3.1 关于静电“接地”设置的讨论

仿真中对 PVDF 膜进行静电“接地”设置时发现, 将薄膜的下电极面接地, 仿真结果可以得到正确的电势分布, 但上电极面的表面电荷密度为 0, 接

地的下电极面表面电荷密度则有正有负; 当将 PVDF 膜的上、下电极面都设置为接地时, 得到的表面电荷密度值与理论计算值大小相等, 正负相反。猜测原因是: COMSOL 仿真中计算的表面电荷密度是针对自由电荷的, 压电效应中 PVDF 膜表面产生的是分子内受束缚的极化电荷, 而无自由电荷, 因此仿真结果显示上电极面的表面电荷密度为 0。将 PVDF 膜的上、下电极面都设置为接地, 相当于在上、下

电极面上分别接了一块无穷大的理想导体, 导体上产生了与 PVDF 膜表面的极化电荷等量异号的感应电荷, 且作为导体中的自由电荷, 可以被 COMSOL 仿真测得。将仿真测得的导体感应电荷密度值正负易号后, 就得到了 PVDF 膜的表面极化电荷的密度。这是一种间接测量方法, 将导体感应电荷密度作为中间量, 获得 COMSOL 软件无法直接测得的极化电荷密度。

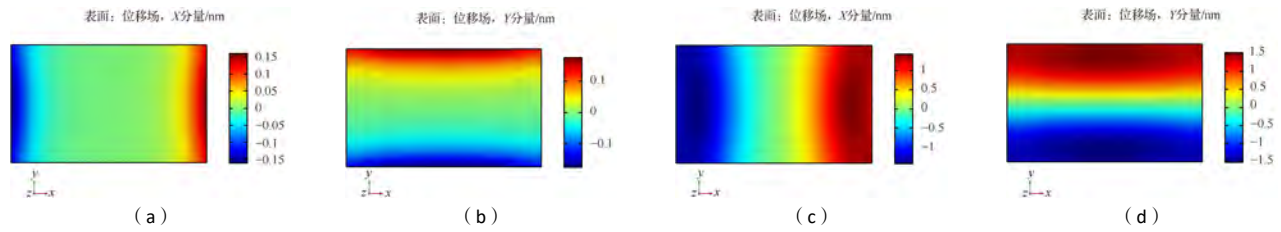


图 9 不同基底下 PVDF 膜的位移情况

Fig. 9 Displacement generated in the upper surface of PVDF film

(a) Nylon 基底薄膜长度方向的位移; (b) Nylon 基底薄膜宽度方向的位移;
(c) PDMS 基底薄膜长度方向的位移; (d) PDMS 基底薄膜宽度方向的位移

(a) Displacement in the length direction of film under Nylon substrate; (b) Displacement in the width direction of film under Nylon substrate;
(c) Displacement in the length direction of PDMS substrate; (d) Displacement in the width direction of film under PDMS substrate

3.2 PVDF 压电效应机制

根据研究中对 PVDF 压电效应的理论认识, 以及仿真中观察到的压电现象, 我们在此对目前尚存在争议的 PVDF 压电效应机制提出了自己的理解: 如图 10 所示, 极化后的 PVDF 膜电偶极矩矢量和不为 0, 具有剩余极化强度 P_s , 膜表面的极化电荷量为 Q 。当 PVDF 膜受到外力发生压缩变形时, 膜的体积缩小, 但是晶胞内的电偶极子并未发生压缩, 单个晶胞内的电偶极矩不变, 根据极化强度的定义公式

$$P = \frac{\sum P_e}{\Delta V} = \frac{\sum q \cdot l}{\Delta V}$$
, 压缩后 PVDF 膜总的电偶极矩并未发生变化, 体积缩小, 则 PVDF 膜内的极化强度增大为 P_s' , 膜表面产生了更多的极化电荷, 极化电荷量增大为 Q' , 表现为 PVDF 膜在压缩作用下产生了极化电荷 $Q' - Q$ 。同理, 当 PVDF 膜受到外力发生拉伸变形时, 薄膜内的极化强度减小为 P_s'' , 膜表面的极化电荷量减小为 Q'' , 表现为产生了与拉伸变形极性相反的电荷 $Q'' - Q$ 。

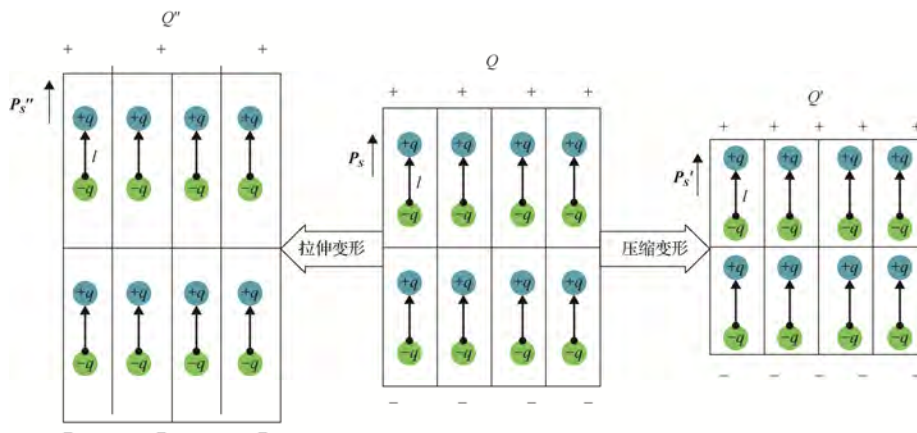


图 10 PVDF 的正压电效应机制

Fig. 10 Direct piezoelectric effect mechanism of PVDF

4 结语

本研究建立了一套完整的 PVDF 压电仿真方法,且通过压电方程进行了理论验证,可以为其他关于 PVDF 材料的基础研究提供方法上的参考。利用仿真软件可以直观地观察到压电效应中的电学和力学现象,并准确识别参数的细微变化,避免传统实物研究方式产生的各种误差,是一种很好的研究方法。之后,还可采用相同的实验设计思路,对其他变量分别进行与压电输出性能之间的关联性的探索。本研究得到的结果不仅可以加深对 PVDF 压电效应的认识,在进行 PVDF 压力传感器的制作时,也可以通过对本研究所得结论的合理应用,对 PVDF 膜进行基底和几何结构的优化改进,从而实现传感器的性能提升。

参考文献

- VERMA D, SINGH KR, YADAV AK, *et al.* Internet of things (IoT) in nano-integrated wearable biosensor devices for healthcare applications[J]. **Biosensors and Bioelectronics**: X, 2022, 11, 100153.
- TADAKI D, MA T, YAMAMIVA S, *et al.* Piezoelectric PVDF-based sensors with high pressure sensitivity induced by chemical modification of electrode surfaces[J]. **Sensors and Actuators A: Physical**, 2020, 316, 112424.
- YE S, FENG SL, HUANG L, *et al.* Recent progress in wearable biosensors: from healthcare monitoring to sports analytics[J]. **Biosensors**, 2020, 10(12): 205.
- MOKHTARI F, AZIMI B, SALAHI M, *et al.* Recent advances of polymer-based piezoelectric composites for biomedical applications[J]. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2021,122, 104669.
- WU YL, MA YL, ZHENG HY, *et al.* Piezoelectric materials for flexible and wearable electronics: a review[J]. **Materials & Design**, 2021, 211, 110164.
- ZHAO JH, HE BS, LI AS, *et al.* Polar phase formation and piezoelectricity of PVDF by hot-pressing under electrostatic intermolecular interactions[J]. **Chinese Journal of Polymer Science**, 2022, 40: 799-806.
- 刘洋, 汪尧进. 柔性压电材料及器件应用[J]. **硅酸盐学报**, 2022, 50 (3): 625-641.
LIU Yang, WANG Yaojin. Flexible piezoelectric materials and device application[J]. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, 2022, 50(3): 625-641.
- MAHAPATRA SD, MOHAPATRA PC, ARIA AI, *et al.* Piezoelectric materials for energy harvesting and sensing applications: roadmap for future smart materials[J]. **Advanced Science**, 2021, 8, 2100864.
- LU LJ, DING WQ, LIU JQ, *et al.* Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators[J]. **Nano Energy**, 2020, 78,105251.
- 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进展[J]. **复合材料学报**, 2021, 38 (4): 997-1018.
ZHANG Xiaofang, XIA Weimin, XING Junhong, *et al.* Research progress of polyvinylidene fluoride and its copolymer piezoelectric composites[J]. **Acta Materiae Composite Sinica**, 2021, 38(4): 997-1018.
- SAHA S, YAUVANA V, CHAKRABOTRY S, *et al.* Synthesis and characterization of polyvinylidene-fluoride (PVDF) nanofiber for applications as piezoelectric force sensor[J]. **Materials Today: Proceedings**, 2019, 18: 1450-1458.
- SHIN KY, LEE JS, JANG J. Highly sensitive, wearable and wireless pressure sensor using free-standing ZnO nanoneedle/PVDF hybrid thin film for heart rate monitoring[J]. **Nano Energy**, 2016, 22: 95-104.
- CHEN DJ, SHARMA T, ZHANG JXJ. Mesoporous surface control of PVDF thin films for enhanced piezoelectric energy generation[J]. **Sensors and Actuators A: Physical**, 2014, 216: 196-201.
- YUAN YB, CHEN H, XU HC, *et al.* Highly sensitive and wearable bionic piezoelectric sensor for human respiratory monitoring[J]. **Sensors and Actuators A: Physical**, 2022, 345, 113818.
- 王素素. 聚偏氟乙烯薄膜结晶结构及其压电性能调控的研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2019.
WANG Susu. Controlling of crystalline structure and piezoelectric properties of polyvinylidene fluoride films[D]. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2019.
- CHEN HJ, HAN SJ, LIU C, *et al.* Investigation of PVDF-TrFE composite with nanofillers for sensitivity improvement[J]. **Sensors and Actuators A: Physical**, 2016, 245: 135-139.
- 张玲玲, 国世上. 铁电高分子 PVDF 及其共聚物研究进展[J]. **物理学进展**, 2016, 36 (2): 35-45.
ZHANG Lingling, GUO Shishang. Progress in the ferroelectric polyvinylidene fluoride and its copolymers[J]. **Progress in Physics**, 2016, 36(2): 35-45.
- 陈雨晴, 周峻, 吴锴. 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 Yuqing, ZHOU Jun, WU Kai. Research progress in polyvinylidene fluoride (PVDF) polycrystalline characteristics[J]. **Insulating Materials**, 2022, 55(4): 1-12.
- 覃双, 张旭, 赵锋, 等. PVDF 薄膜单轴拉伸及交流极化特性研究[J]. **中国测试**, 2018, 44 (10): 151-156.
QIN Shuang, ZHANG Xu, ZHAO Feng, *et al.* Study on the uniaxial orientation behaviors and polarization properties of PVDF films[J]. **China Measurement & Test**, 2018, 44(10): 151-156.
- 王春雷, 李吉超, 赵明磊. 压电铁电物理[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
WANG Chunlei, LI Jichao, ZHAO Minglei. Physics of piezoelectrics and ferroelectrics [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- LI X, WANG KY, WANG YL, *et al.* Plantar pressure measurement system based on piezoelectric sensor: a review[J]. **Sensor Review**, 2022, 42(2): 241-249.