

Исследование и прогнозирование деградации свойств пьезочувствительных элементов на базе композита оксида цинка и полимерных электролитов

Д. А. Кириенко, О. Я. Березина

В работе представлены исследования влияния технологических параметров изготовления на электромеханические свойства пьезоэлектрических элементов, представляющих собой пленку композита «оксид цинка/полистиролсульфонат натрия/поливиниловой спирт». Описывается методика прогнозирования свойств пьезоэлементов с помощью математического аппарата искусственных нейронных сетей (ИНС). Показана применимость методов ИНС для совершенствования методики изготовления композита, позволяющая добиться увеличения участка линейной зависимости генерируемого заряда от прикладываемой нагрузки и устойчивости к многократным деформациям.

Ключевые слова: пьезоэлектрик, композит оксида цинка и полимерных электролитов, деформационная стойкость, искусственные нейронные сети.

Введение

Сенсоры на базе пьезоэлектрических элементов часто используются как чувствительные элементы датчиков, разработанных для измерения сил, перемещений, моментов, давления, вибрации и др. На данный момент большинство таких датчиков используют пьезокерамические материалы, например, цирконат-титонат свинца (ЦТС), или пьезоэлектрические полимеры, например, поливинилиденфторид [1–4]. Пьезокерамические материалы по сравнению с пьезополимерами обладают более высокими электромеханическими показателями, но в то же время являются менее гибкими и хрупкими, а также сильнее подвержены эффекту старения [3, 4]. Поэтому разработка и исследование новых материалов, обладающих высокими пьезоэлектрическими свойствами и устойчивостью к деформации, является актуальной задачей.

Перспективными материалами, способными демонстрировать высокие электромеханические свойства и деформационную устойчивость, являются композиты на основе наночастиц оксида цинка, диспергированных в полимерном электролите [5–8]. Плотное и равномерное распределение

частиц ZnO в объеме композита обеспечивает его высокими пьезоэлектрическими характеристиками, в то время как полимерная матрица придает материалу устойчивость к деформационным нагрузкам.

Очевидно, что все материалы, используемые при производстве сенсоров, обладают эффектом старения или наработкой до усталостного разрушения, количественно выраженным временем работы или числом циклов измерения. Данный параметр является одним из ключевых и, несомненно, должен быть изучен при разработке и исследовании новых материалов. Чаще всего эффект старения пьезоэлементов исследуется путем измерения изменения чувствительности элемента после определенного времени работы. Недостатком такого метода является его чрезмерная времязатратность. Исследование деградации пьезоэлементов, создающихся из новых материалов, допускающих различные концентрации компонент, требует много времени.

Аналитически предсказать деградацию пьезоэлемента крайне тяжело ввиду того, что сложно учесть все процессы, происходящие в материале в процессе работы сенсора. Для решения задач прогнозирования существует метод искусственных нейронных сетей (ИНС). Метод ИНС удобен тем, что позволяет строить прогноз при неизвестных закономерностях входных и выходных параметров, при этом устойчив к шумам во входных данных и адаптивен. Также важным достоинством метода ИНС является возможность его реализации на логических элементах, что позволяет создавать конечные электронные устройства, которые за

Кириенко Дмитрий Александрович, в.н.с., к.ф.-м.н.
Березина Ольга Яковлевна, доцент, к.ф.-м.н.
Петрозаводский государственный университет.
Россия, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск,
пр. Ленина, 33.
Тел. (8142) 71-10-29. E-mail: kirienko@petsu.ru

Статья поступила в редакцию 18 января 2018 г.

© Кириенко Д. А., Березина О. Я., 2018

счет свойства адаптивности дают возможность сигнализировать о приближении своего срока службы к концу.

Цель данной работы – совершенствование методики изготовления композитного пьезоэлемента путем определения с помощью методов ИНС оптимального соотношения оксида цинка и полимера, при котором данный материал обладает наибольшей устойчивостью к многократным деформациям при достаточной чувствительности.

Методика эксперимента

Пьезоэлектрические пленки композита оксида цинка, полистиролсульфонат натрия (PSS) и поливинилового спирта (PVA) были получены способом, предложенным в [5]. Порошок мелкодисперсного оксида цинка растворялся в 5 мл водного раствора высокомолекулярного (молекулярная масса ~1000000) PSS. Затем композит размешивался в течение 210 минут в ультразвуковой ванне. После чего в полученное вещество при непрерывном размешивании добавлялось 5 мл водного раствора поливинилового спирта. Затем полученная суспензия методом центрифугирования наносилась на предварительно очищенные с помощью этилового спирта подложки, представляющие собой образцы текстолита, покрытые медной фольгой. После чего образцы высушивались на воздухе при температуре 60 °С в течение 180 минут.

Процессы центрифугирования и сушки повторялись пока толщина полученных пленок, измеряемая профилометром, не составила ~800 нм. Размеры образцов составляли 1×1 см. Для первоначального обучения ИНС приготавливались пленки с различным содержанием ZnO (100 мг, 150 мг, 200 мг на 5 мл водного раствора PSS), PSS (1 %, 3 %, 5 % водный раствор) и PVA (1 %, 3 %, 5 % водный раствор).

Для исследования пьезоэлектрических свойств сенсора на базе полученного композита, а также для изучения деградации элемента использовался вертикальный пресс, обеспечивающий давление сжатия σ до 20 МПа. Равномерность прикладываемой нагрузки обеспечивала система «пята-подпятник» с шарнирным соединением [9]. Измерение прикладываемого механического усилия сжатия проводилось с помощью тензодатчика ДАЦ-С-200-1, который располагался со стороны основания пресса. Движение поршня пресса обеспечивалось с помощью электромеханического привода, включающего в себя сервопривод.

Композит был помещен между двумя фольгированными медью текстолитовыми пластинами, которые зажимались прессом. На проводящих

сторонах текстолитовых подложек смонтированы контактные площадки для подключения к зарядочувствительному усилителю ADA3530-1, защитный буфер которого был использован в качестве электрометра, и микроконтроллеру STM32F446, который, в свою очередь, был сопряжен с персональным компьютером (ПК). Микроконтроллер выполнял функции фиксации тока усилителя, пересчета его в вырабатываемый пьезоэлементом электрический заряд Q , передачи данных на ПК, а также управления сервоприводом пресса в зависимости от показаний тензодатчика. Данный комплекс позволил провести большое количество измерений в автоматическом режиме при повторении прикладываемой к пьезоэлементу нагрузки. Калибровка установки была проведена на эталонном пьезоэлементе ЦТС-19 (ОАО НИИ «Элпа») с заранее известными параметрами. Время приложения нагрузки варьировалось от 5 до 15 секунд. Частота снятия показаний с усилителя составляла 50 Гц, погрешность – 4 %.

С помощью метода искусственных нейронных сетей прогнозировалось такое соотношение ZnO-PSS-PVA в композите, при котором наблюдались следующие характеристики: линейная зависимость генерируемого заряда Q от приложенного давления σ в диапазоне 0–20 МПа; наибольшее значение коэффициента чувствительности $K_p = Q/\sigma$; наибольшее число циклов измерений до снижения K_p на 10 % от первоначального.

В данной работе использовалась ИНС с прямым распространением сигнала (многослойный перцептрон) [10]. ИНС содержит входные нейроны, отождествляемые с технологическими параметрами получения пленок пьезоэлементов; выходные нейроны, отождествляемые с прогнозируемыми свойствами; скрытые нейроны, выполняющие преобразование входных параметров в выходные (см. рис. 1). Математически один нейрон можно представить в виде выражения из работы [10]

$$a = \sum_{i=1}^m f(p_i W_i), \quad (1)$$

где a – выходной сигнал нейрона, f – функция активации, обеспечивающая нормализацию входных данных, W – весовой коэффициент входного параметра p для данного нейрона (синапс), m – число входных параметров нейрона. В качестве функции активации $f(x)$ принят сигмоид

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}. \quad (2)$$

Для прогнозирования с помощью метода ИНС использовались 3 входных нейрона, соответ-

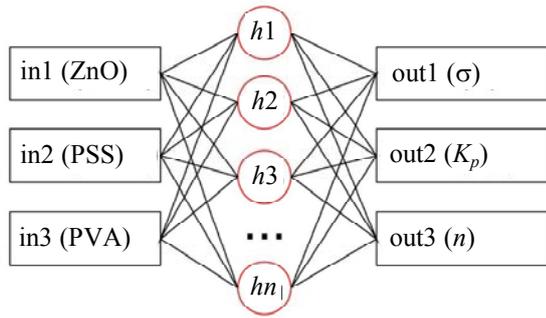


Рис. 1. Архитектура нейронной сети для прогнозирования свойств пьезоэлемента на основе параметров изготовления. $in1...in3$ – входные нейроны. $h1...hn$ – скрытые нейроны, $out1...out2$ – выходные нейроны.

ствующих концентрации PSS и PVA в водных растворах и массе оксида цинка в водном растворе полистиролсульфонат натрия. Выходные нейроны соответствовали следующим факторам: значению прикладываемого давления σ в точке перегиба на графике зависимости $Q(\sigma)$; среднему значению K_p на линейном участке $Q(\sigma)$; числу циклов нагружения (n) элемента, после которых K_p

уменьшается на 10 %. Начальное число скрытых нейронов составило 5 элементов. Расчеты производились с помощью программного пакета Wolfram.

Результаты и обсуждение

Для тренировки ИНС было подготовлено 12 видов образцов с различным содержанием ZnO, PSS и PVA. Для всех образцов были сняты зависимости $Q(\sigma)$, определены максимальные значения σ , при которых еще наблюдается линейная зависимость $Q(\sigma)$ (среднеквадратичное отклонение не более 5 %), и рассчитаны K_p . Результаты представлены в таблице и на рис. 2 (сплошные линии). Также было исследовалось влияние температуры и времени сушки на $Q(\sigma)$. Отмечено закономерное увеличение времени сушки при уменьшении температуры. При увеличении температуры (более 100 °С) наблюдалось образование трещин на элементе. В остальных случаях влияние параметров сушки на зависимость $Q(\sigma)$ отмечено не было.

Таблица

Электромеханические свойства композитной пленки ZnO/PSS/PVA в зависимости от параметров изготовления

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Состав:												
конц. PSS в H ₂ O, %	1	1	1	1	3	3	3	1	1	3	3	5
конц. PVA в H ₂ O, %	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	5	1
масса ZnO в р-ре PSS, мг	100	150	200	300	150	200	300	150	200	300	300	300
σ , МПа	20	17,1	10,2	7,3	17,2	15,4	10,5	16,1	13,3	16,1	20	20
K_p , пКл/МПа	0,1	0,35	1,07	1,8	0,32	0,67	1,14	0,36	0,8	0,7	0,54	0,55
n , $\times 10^3$	78	93	–	–	80	74	–	87	–	57	38	36

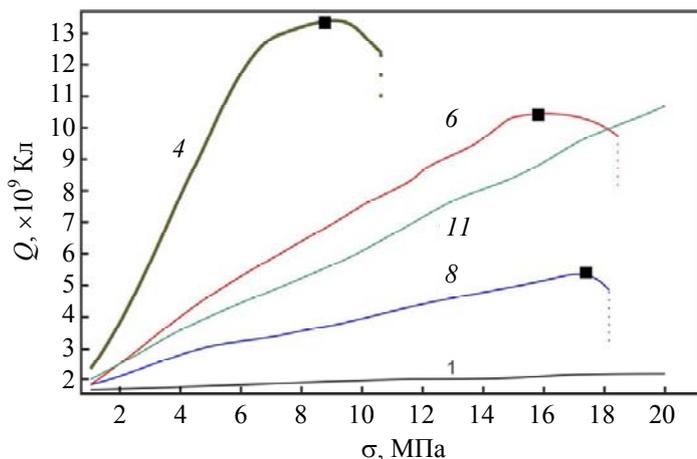


Рис. 2. График зависимости генерируемого пьезоэлементом заряда Q от прикладываемого давления σ для образцов с номерами 1, 4, 6, 8, 11 (см. таблицу). Пунктирными линиям соответствуют нагрузки, вызывающие разрушения образцов. Маркерами показаны значения механического давления, при которых наблюдается деградация электромеханических свойств образца.

Как видно из таблицы, наибольшее влияние на коэффициент чувствительности оказывает содержание ZnO. Такое явление закономерно, потому как ни в PSS, ни в PVA по отдельности пьезоэффект не наблюдается. При увеличении

содержания ZnO в композите отмечено сокращение линейного участка зависимости $Q(\sigma)$. При приложении давления, большего σ_0 , соответствующего точке перегиба на графике $Q(\sigma)$ (маркеры на рис. 2), наблюдается деградация электромеха-

нических свойств элемента, а при дальнейшем увеличении давления – разрушение элемента (пунктирные линии графиков на рис. 2). Таким образом, с увеличением содержания ZnO элемент становится более хрупким. С увеличением содержания полимеров увеличивается линейный участок $Q(\sigma)$, но при фиксированном значении массы ZnO в растворе снижается чувствительность элемента K_p .

Для исследования деформационной устойчивости из 12 образцов было выделено 8 с наибольшими значениями K_p и линейной зависимостью $Q(\sigma)$ в диапазоне $\sigma = 1–15$ МПа. Данные образцы многократно подвергались механической нагрузке под прессом. Величина нагрузки при каждом взаимодействии выбиралась случайным образом при помощи генератора случайных чисел микроконтроллера. Величина давления варьировалась в диапазоне $\sigma = 1–15$ МПа. Распределение вероятности значения давления можно считать гауссовским. Зависимость K_p от числа циклов приложения нагрузки n представлены в таблице и на рис. 3. Отмечено, что увеличение количества PSS-PVA в объеме композита приводит к более быстрому падению чувствительности элемента. Это обуславливается тем, что композит становится более пластичным, и внутри полимерной матрицы происходит процесс потери устойчивости доменной структуры частиц оксида цинка [11, 12].

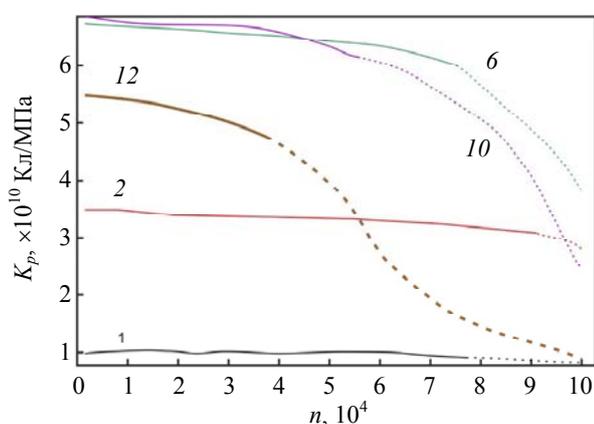


Рис. 3. График зависимости коэффициента чувствительности K_p от числа измерений n для образцов с номерами 1, 2, 6, 10, 12 (см. таблицу). Пунктирной линией показаны участки, на которых K_p снижается на 10 %, относительно первоначального значения.

Полученные данные использовались для тренировки ИНС. Обучение производилось следующим образом. Первоначально весовые коэффициенты нейронов были выбраны случайным образом. На вход ИНС подавались значения концентраций PSS, PVA в водных растворах и массы ZnO, а выходные данные сравнивались с экспериментально полученными. Далее производился

расчет среднеквадратичного отклонения (RMSE) спрогнозированных данных:

$$RMSE = \left(\frac{\Delta\sigma^2 + \Delta K_p^2 + \Delta n^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Затем производилась корректировка весовых коэффициентов нейронов с помощью метода обратного распространения [10, 13, 14]. После этого рассчитывался новый прогноз, и продолжалась корректировка весов, пока среднеквадратичное отклонение не достигало минимального значения. На этом же этапе производилось увеличение числа скрытых нейронов, пока RMSE не составило 0,03.

Прогнозирование оптимальных параметров композита было произведено следующим образом. На вход обученной ИНС подавались 3520 комбинаций различных соотношений концентраций PSS и PVA в водных растворах (от 1 % до 5 % с шагом 0,5 %) с массой оксида цинка (от 0,05 г до 0,6 г с шагом 0,01 г). Для выбора диапазонов параметров изготовления пленки, удовлетворяющих указанным выше требованиям, выходные данные были проанализированы с помощью метода градиентного спуска. Согласно прогнозу, концентрации PVA и PSS в водных растворах должны составлять 1–1,5 %, а масса ZnO в 5 мл раствора PSS – 0,13–0,15 г.

Для апробирования расчетной модели была приготовлена пленка композита с использованием 1,5 % растворов полимеров и 0,14 г оксида цинка. Для выбранных значений соотношений компонентов спрогнозированный ИНС коэффициент чувствительности K_{pn} составил 0,35. На рис. 4 показана экспериментально измеренная зависимость $Q(\sigma)$ полученного образца и график расчетной функции $Q = \sigma K_{pn}$. Графики практически совпадают, что свидетельствует о правильном обучении ИНС. Измеренное число циклов нагружения образца до уменьшения чувствительности на 10 % составило

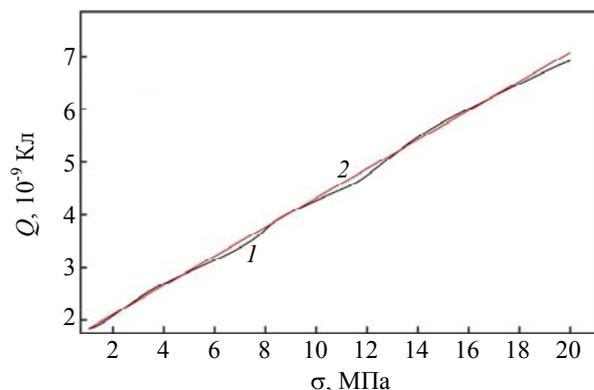


Рис. 4. Графики зависимостей генерируемого пьезоэлементом заряда Q от прикладываемого давления σ для образца, технологические параметры получения которого были рассчитаны с помощью ИНС. 1 – экспериментально измеренная зависимость $Q(\sigma)$, 2 – прогноз ИНС.

более 500000, что является вполне удовлетворительным для конструирования тензодатчиков.

Заключение

В результате проведенного исследования были получены образцы пьезоэлектрических пленок на базе композита оксида цинка и полимерных электролитов. Низкотемпературная технология изготовления позволяет наносить пленки на гибкие подложки, что существенно расширяет область применения сенсоров, выполненных на их основе. В ходе работы была показана применимость математических методов искусственных нейронных сетей для расчета пьезоэлектрических свойств композита и срока его службы на основании данных о технологических параметрах изготовления элемента. Результаты, полученные с помощью ИНС, позволили усовершенствовать методику изготовления пьезоэлемента путем определения оптимальных соотношений оксида цинка-PSS-PVA, при котором данный материал обладает линейными характеристиками, приемлемой чувствительностью и устойчивостью к многократным нагрузкам.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-60090).

ЛИТЕРАТУРА

1. Priya Sh., Song H.-Ch., Zhou Y., Varghese R., Chopra A., Kim S.-G., Kanno I., Wu L., Ha D. S., Ryu J., Polcawich R. G. // Energy Harvesting and Systems. 2017. Vol. 4. No. 1. P. 1.
2. Bhaskaran P. R., Rathnam J. D., Koilmani S., Subramanian K. // Smart Materials Research. 2017. Vol. 2017. P. 23.
3. Ramadan K. S., Sameoto D., Evoy S. // Smart Materials and Structures. 2014. Vol. 23. No. 3.
4. Kang M.-G., Jung W.-S., Kang Ch.-Y., Yoon S.-J. // Actuators. 2016. Vol. 5. No. 5.
5. Loh K.J., Chang D. // Journal of Materials Science. 2011. Vol. 46. No. 1. P. 228.
6. Bouropoulos N., Psarras G. C., Moustakas N., Chrisanthopoulos A., Baskoutas S. // Applications and materials science. 2008. Vol. 25. No. 8. P. 2033.
7. Mansour A. F., Monsour S. F., Abdo M. A. // Journals of Applied Physics. 2015. Vol. 7. No. 2. P. 60.
8. Latif I., Al-Abodi E. E., Badri D. H., Khafagi J. // American Journal of Polymer Science. 2012. Vol. 6. No. 2. P. 135.
9. Цаплев В. М., Коновалов П. С., Земская В. Е. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2017. № 3. С. 37.
10. Goodfellow I., Bengio Y., Courville A. Deep Learning. – MIT Press. 2016.
11. Cui X., Ni X., Zhang Y. // Journals of Alloys and Compounds. Vol. 675. No. 5. P. 306
12. Qin W., Li T., Li Y., Qiu J., Ma X., Chen X., Hu X., Zhang W. // Applied Surface Science. Vol. 364. No. 28. P. 670.
13. Бедная Т. А., Семенистая Т. В., Петров В. В. // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. Т. 145. № 8. С. 135.

PACS: 77.65.-j, 42.62.Cf, 07.05.Mh

Investigation and prediction of the degradation of the properties of piezoelectric elements based on the composite of zinc oxide and polymer electrolytes

D. A. Kirienko and O. Y. Berezina

Petrozavodsk State University
33 Lenina str., Petrozavodsk, 185910, Russia
E-mail: kirienko@petsru.ru

Received January 18, 2018

The paper presents the results of the research on tuning technological parameters for creation of piezoelectric elements based on composite film of zinc oxide / sodium polystyrene sulfonate / polyvinyl alcohol. A technique for predicting the electro mechanical properties of piezo elements using artificial neural networks (ANN) is described. The applicability of ANN for improving the technological process of manufacturing the composite is demonstrated. As a result, we achieved (a) larger linearity of the volume of the generated charge on the applied strain and (b) the improved sustainability to repetitive deformations.

Keywords: piezoelectric, composite of zinc oxide and polymer electrolytes, deformation resistance, artificial neural networks.

REFERENCES

1. Sh. Priya, H.-Ch. Song, Y. Zhou, R. Varghese, A. Chopra, S.-G. Kim, I. Kanno, L. Wu, D. S. Ha, J. Ryu, and R.G. Polcawich, *Energy Harvesting and Systems* **4** (1), 1 (2017).
2. P. R. Bhaskaran, J. D. Rathnam, S. Koilmani, and K. Subramanian, *Smart Materials Research* **2017**, 23 (2017).
3. K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, *Smart Materials and Structures* **23** (3), (2014).
4. M.-G. Kang, W.-S. Jung, Ch.-Y. Kang, and S.-J. Yoon, *Actuators* **5** (5), (2016).
5. K. J. Loh and D. Chang, *Journal of Materials Science* **46** (1), 228 (2011).
6. N. Bouropoulos, G. C. Psarras, N. Moustakas, A. Chrissanthopoulos, and S. Baskoutas, *Applications and materials science* **25** (8), 2033 (2008).
7. A. F. Mansour, S. F. Monsour, and M. A. Abdo, *Journals of Applied Physics* **7** (2), 60 (2015).
8. I. Latif, E. E. Al-Abodi, D. H. Badri, and J. Khafagi, *American Journal of Polymer Science* **6** (2), 135 (2015).
9. V. M. Tsaplev, R. S. Konovalov, and V. E. Zemskova, *Izvestiya SPbGETU «LETI»*, No. 3, 37 (2017).
10. I. Goodfellow, Y. Bengio, and A. Courville, *Deep Learning* (MIT Press. 2016).
11. X. Cui, X. Ni, and Y. Zhang, *Journals of Alloys and Compounds* **675** (5), 306 (2016).
12. W. Qin, T. Li, Y. Li, J. Qiu, X. Ma, X. Chen, X. Hu, and W. Zhang, *Applied Surface Science* **364** (28), 670 (2015).
13. T. A. Bednaya, T. V. Seministaya, and V. V. Petrov, *Izvestiya S. Fed. Univ. Engineering Sciences* **145** (8), 135 (2013).