



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108519111 A

(43)申请公布日 2018.09.11

(21)申请号 201810329495.0

(22)申请日 2018.04.13

(71)申请人 中国人民大学

地址 100872 北京市海淀区中关村大街59号

(72)发明人 关丽 张美宁 康华 张帆

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅 王春霞

(51)Int.Cl.

G01D 5/14(2006.01)

A61B 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种柔性压电生理传感器及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种柔性压电生理传感器及其制备方法与应用。所述聚偏氟乙烯纳米复合材料由聚偏氟乙烯和表面修饰羧基的纳米材料复合而成；表面修饰羧基的纳米材料为二维片层状纳米材料或羧基化碳纳米管。本发明通过在PVDF中掺杂表面修饰羧基的纳米填料，表面修饰羧基的纳米填料中的羧基与PVDF中的 $>CF_2$ 之间的较强相互作用，使PVDF分子链的偶极矩都沿着一个方向排列，这种结构就是 β 相分子结构，从而使PVDF具有很强的压电效应。本发明利用PVDF纳米复合材料在脉搏跳动和其他生理活动时对薄膜产生压力，从而将压力信号转换成电流信号，用于监测心跳和其他生理活动，展现了PVDF纳米复合材料作为柔性压电传感器的应用潜力和前景。

1. 一种聚偏氟乙烯纳米复合材料, 由聚偏氟乙烯和表面修饰羧基的纳米材料复合而成。

2. 根据权利要求1所述的聚偏氟乙烯纳米复合材料, 其特征在于: 所述表面修饰羧基的纳米材料为二维片层状纳米材料或羧基化碳纳米管。

3. 根据权利要求2所述的聚偏氟乙烯纳米复合材料, 其特征在于: 所述二维片层状纳米材料为纳米级氧化石墨烯;

所述聚偏氟乙烯纳米复合材料中, 所述纳米级氧化石墨烯的质量百分含量可为0%~4%, 但不为零。

4. 权利要求1-3中任一项所述聚偏氟乙烯纳米复合材料的制备方法, 包括如下步骤:
将所述聚偏氟乙烯和所述表面修饰羧基的纳米材料溶解于有机溶剂中, 分散后离心, 收集上清液, 依次经浇铸成膜和固化即得。

5. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于: 所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺;
所述分散在超声下进行;

所述固化在真空干燥箱中进行;

所述固化的温度为50~80℃, 时间为大于10小时。

6. 权利要求1-3中任一项所述聚偏氟乙烯纳米复合材料在制备或作为压电薄膜传感器中的应用。

7. 根据权利要求6所述的应用, 其特征在于: 所述压电薄膜传感器用于监测心跳和生理活动。

8. 根据权利要求7所述的应用, 其特征在于: 所述生理活动包括但不限于: 手腕脉搏、颈动脉心跳、眼睛眨动、手指弯曲、手腕弯曲、手肘弯曲、喉部吞咽、发声、口型和鼻部呼吸。

一种柔性压电生理传感器及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种柔性压电生理传感器及其制备方法与应用,属于生物传感器领域。

背景技术

[0002] 近年来,微电子设备、微传感器和便携电子器件等微型机电设备的应用范围不断扩大,在嵌入式系统、人体健康检测系统等方面得到了广泛的应用,对各种健康状态的检测和评估起到了巨大的推进作用。但是,这些医疗设备迄今还存在诸多问题,需要进一步改进和完善。主要表现为两个方面:

[0003] 首先,几乎所有调节或替代部分人体功能的置入式医疗设备都需要电池提供能量,如心脏起搏器、心脏除颤仪、胰岛素泵、脑神经刺激器、人工耳蜗、替代尿道括约肌的电磁阀等;而现在普遍应用电源的还是锂聚合物、镍氢电池等化学电池。尽管目前各种电池的体积已经显著减小,能量储备明显增加,但使用寿命仍然有限,很少能为便携或置入式设备提供更长时间的能源;电池能源耗竭时就必须手术更换,给患者带来很多不便,包括额外的医疗费、手术相关并发症及感染等风险。相对于微型机电设备,各种电池的体积仍然较大,限制了微型机电设备的进一步微型化;此外,电池的化学毒性和污染问题仍无法避免。

[0004] 其次,目前对各种监测设备的要求,更多地强调能够随时随地进行连续动态的检测以预防疾病;临床工作中急需一种多功能、实时监控检测的设备;特殊情况下(如飞行员飞行时的血压)需要无损、便携和连续的监测。因而,现今的诊疗设备,如无线心脏监护仪、实时脑血管监测仪、实时血压监测仪、远程生命监护仪等,仍需进一步改善,达到微型化、方便,监测更灵敏、准确的目标。

[0005] 近年来柔性压电器件研究的进展,使延长电池寿命甚至取代电池,进行人体生理功能监测成为可能,为优化改进医学诊疗设备提供了新的途径。压电材料在沿一定方向上受到外力作用而变形时,其内部会产生极化现象,同时在它的两个相对表面上出现正负相反的电荷,当外力去掉后,它又恢复到不带电中性的状态,这种现象称为正压电效应。相反,当在电介质的极化方向上施加电场,这些电介质也会发生变形,电场去掉后,电介质的变形随之消失,这种现象称为逆压电效应,或称为电致伸缩现象。压电材料一般可分为压电晶体、压电陶瓷、压电聚合物及复合压电材料等。压电聚合物以其材质柔韧、低密度、低阻抗和高压电常数等优点而备受关注。因此,亟需以压电聚合物为基础提供一种柔性压电生理传感器。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种柔性压电生理传感器,其由聚偏氟乙烯纳米复合材料制成,可用于监测心跳和其他生理活动。

[0007] 本发明首先提供一种聚偏氟乙烯纳米复合材料,由聚偏氟乙烯和表面修饰羧基的纳米材料复合而成。

[0008] 具体地,所述表面修饰羧基的纳米材料可为二维片层状纳米材料或羧基化碳纳米管。

[0009] 进一步地,所述二维片层状纳米材料可为纳米级氧化石墨烯;

[0010] 所述聚偏氟乙烯纳米复合材料中,所述纳米级氧化石墨烯的质量百分含量可为0%~4%,如0.5%~2%、0.5%、1%、1.5%或2%。

[0011] 所述聚偏氟乙烯的分子量可为100000~600000。

[0012] 所述聚偏氟乙烯纳米复合材料可按照包括如下步骤的方法制备:

[0013] 将所述聚偏氟乙烯和所述表面修饰羧基的纳米材料溶解于有机溶剂中,分散后离心,收集上清液,依次经浇铸成膜和固化即得。

[0014] 上述的制备方法中,所述有机溶剂可为N,N-二甲基甲酰胺。

[0015] 所述分散可在超声下进行;

[0016] 所述固化可在真空干燥箱中进行;

[0017] 所述固化的温度可为50~80℃,时间为大于10小时。

[0018] 本发明提供的聚偏氟乙烯纳米复合材料可制备或作为压电薄膜传感器用于监测脉搏跳动、颈动脉心跳、眼睛眨动、手指弯曲、手腕弯曲、手肘弯曲、喉部吞咽、发声、口型或鼻部呼吸等。

[0019] 所述压电薄膜传感器用于上述监测基于如下原理:

[0020] 所述聚偏氟乙烯纳米复合材料在一定方向上受到周期性的作用力而产生形变时,其内部会产生极化现象,同时在它的两个相对表面上出现正负相反的电荷,在脉搏跳动等的间歇期间,它又恢复到不带电的状态。

[0021] 本发明具有压电性的聚偏氟乙烯(PVDF)纳米复合材料可实现重复再生。

[0022] 本发明所述聚偏氟乙烯纳米复合材料构建压电薄膜传感器时,可按照下述步骤进行:将固化好的聚偏氟乙烯纳米复合材料(薄膜状)剪成2cm×3cm大小,同时剪取两片1.5cm×2cm大小的铝箔纸,分别贴附于PVDF薄膜的上下表面,用以集中PVDF上下表面产生的电荷,并将两根铜导线分别接在两片铝箔纸的外侧,如图2所示,并与电化学工作站的工作电极和对电极连接,如图1。

[0023] 具体测试过程如下:PVDF压电传感器(其中,纳米级氧化石墨烯(GO纯度大于99%)含量为2wt%)贴在手腕脉搏跳动处、脚底、颈动脉跳动处、手腕、脸部、喉咙部位,测试人体微小动作产生的压电响应,传感器将感应到的压力信号转换成电流信号,如图5所示。

[0024] 上述测试过程中,当工作电极与薄膜上表面连接,对电极与薄膜下表面连接时,手指按压产生的电流信号呈周期性变化。两电极反过来与上下表面相连接时,电流信号则呈现相反的周期性变化,如图4所示。

[0025] 本发明通过在PVDF中掺杂表面修饰羧基的纳米填料,表面修饰羧基的纳米填料中的羧基与PVDF中的 $>CF_2$ 之间的较强相互作用,使PVDF分子链的偶极矩都沿着一个方向排列,这种结构就是 β 相分子结构,从而使PVDF具有很强的压电效应。

[0026] 本发明利用PVDF纳米复合材料在脉搏跳动和其他生理活动时对薄膜产生压力,从而将压力信号转换成电流信号,用于监测心跳和其他生理活动,展现了PVDF纳米复合材料作为柔性压电传感器的应用潜力和前景。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1中PVDF压电薄膜结构及压电测量示意图。

[0028] 其中,1和2为铜导线;3为聚偏氟乙烯膜;4和7为透明胶;5和6为铝箔纸。

[0029] 图2为本发明实施例1制备的PVDF压电薄膜实物图。

[0030] 图3为本发明实施例1制备的不同GO含量PVDF压电传感器在5N作用下的电流响应曲线。

[0031] 图4为本发明实施例2中PVDF压电传感器(其中,GO含量为2wt%)在5N外力作用下,正反接时的电流响应I-t图。

[0032] 图5为本发明实施例3中PVDF压电传感器(其中,GO含量为2wt%)在身体微小动作下的压电响应曲线。

[0033] 图6为本发明实施例4中不同GO含量PVDF压电薄膜在纽扣电机不同电压作用下的压电响应曲线。

具体实施方式

[0034] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0035] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0036] 下述实施例中所使用的氧化石墨烯微片是羧基化氧化石墨烯微片,是中国科学院成都有机化学有限公司公开出售的商品,其商品名为Graphene Oxide。

[0037] 实施例1、PVDF纳米复合材料的制备

[0038] 将PVDF(分子量为534000)和羧基化氧化石墨烯微片(GO)在DMF中,其中羧基化氧化石墨烯微片占PVDF和羧基化氧化石墨烯微片的总质量的0.5%;超声分散后离心,收集上清液,将上清液浇铸成膜,在真空干燥箱中在70℃的条件下固化15小时,得到PVDF纳米复合材料(薄膜)。

[0039] 调整羧基化氧化石墨烯微片的质量(占PVDF和羧基化氧化石墨烯微片的总质量的1%、1.5%和2%),按照上述方法制备PVDF纳米复合材料。

[0040] 实施例2、不同GO含量改性的PVDF薄膜压电传感器压电响应的测试

[0041] 将固化好的实施例1制备的PVDF薄膜剪成2cm×3cm大小,同时剪取两片1.5cm×2cm大小的铝箔纸,分别贴附于PVDF薄膜的上下表面,用以集中PVDF上下表面产生的电荷,并将两根铜导线分别接在两片铝箔纸的外侧,如图2所示,并与电化学工作站的工作电极和对电极连接,如图1所示。

[0042] 将薄膜传感器与电化学工作站连接,选择电流-时间测量模式,电压设置为0V。用HP-10数显式推拉力计对每个膜均施加5N的力,5秒一次,测试GO质量分数为0、0.5%、1.0%、1.5%和2.0%的PVDF薄膜压电电流响应,如图3所示。当PVDF薄膜中无GO改性时,压电性应较弱,约5nA;随着GO含量增加,压电响应逐渐增强,但GO含量为0.5%、1.0%、1.5%时,电流信号相差不大,约为25nA;PVDF中的相构型全部为β相,即GO含量为2%时,该压电薄膜传感器压电响应最强,可以达到1.6μA。

[0043] 实施例3、PVDF压电传感器的正反接宏观压电效应

[0044] 选定GO含量为2%的PVDF压电传感器的一个表面为上表面,另一面为下表面。将上

表面与电化学工作站的对电极连接,下表面与工作电极连接,压力计对传感器施加5N的力,测试其I-t曲线。反接,进行同样的测试,结果如图4所示。可以看出,当工作电极与薄膜上表面连接,对电极与薄膜下表面连接时,压电电流信号先正的增大,后负的增大,松开后变为0。两电极反过来与上下表面相连接时,电流信号则先负的增大,后正的增大,松开后变为0。

[0045] 实施例4、身体不同部位微小动作作用于PVDF压电传感器时的压电响应测试

[0046] 将上述实施例3的PVDF压电传感器(其中,G0含量为2wt%)贴在手腕脉搏跳动处、脚底、颈动脉跳动处、手腕、脸部、喉咙部位,测试人体微小动作产生的压电响应,如图5所示。

[0047] 从图5中可以看出,薄膜输出的电流信号随着人体生理活动程度的加剧,压电响应信号增强,说明所制备的PVDF纳米复合材料具有良好的压电响应功能。

[0048] 实施例5、不同G0含量PVDF压电薄膜在不同电压工作的纽扣电机作用下的压电响应

[0049] 将不同G0含量的PVDF压电薄膜贴附于屏蔽箱底部,置一纽扣电机于其上方,贴紧,使其分别在2V、3V、4V、5V电压下工作,对应振动频率分别为110Hz、220Hz、290Hz、320Hz。在同一个电机的电压作用下,随着G0含量增加,薄膜的压电电流信号越强。同样,在同一G0含量下,随着电压升高,纽扣电机的振动强度也逐渐增强。控制电机每隔5s振动一次,测试该PVDF压电传感器的压电电流信号,如图6所示。在G0含量为2%时,随着小电机电压增加,震动频率加大,输出的电流值超过1微安。

[0050] 以上对本发明的实施方式进行了说明。但是,本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

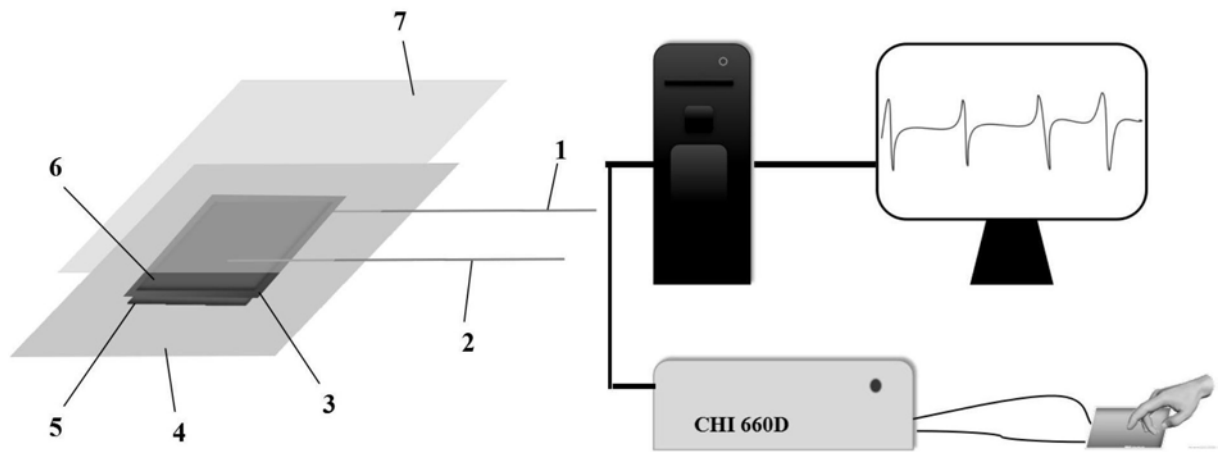


图1

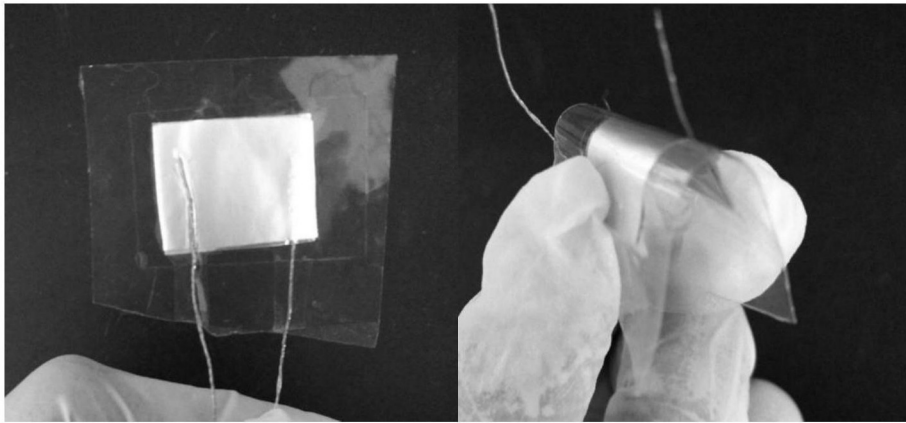


图2

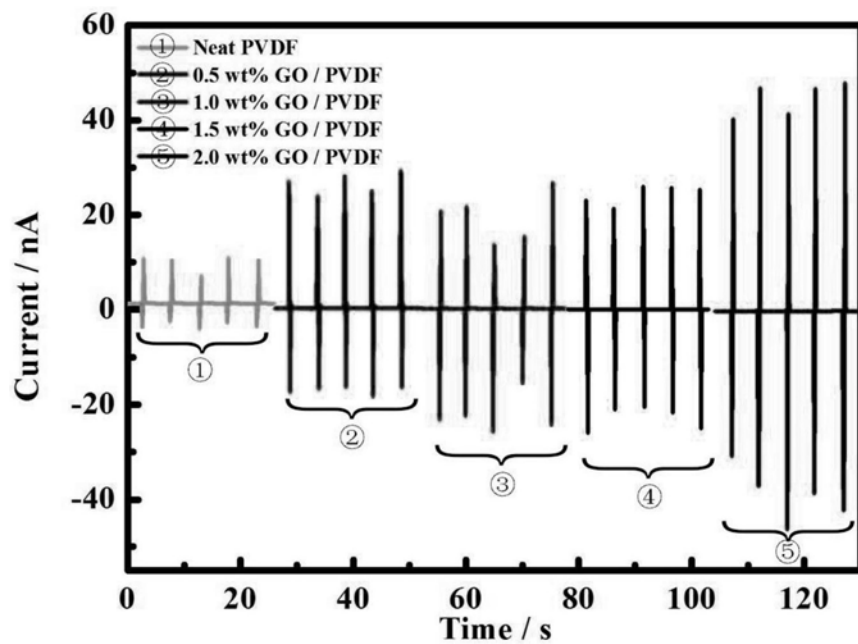


图3

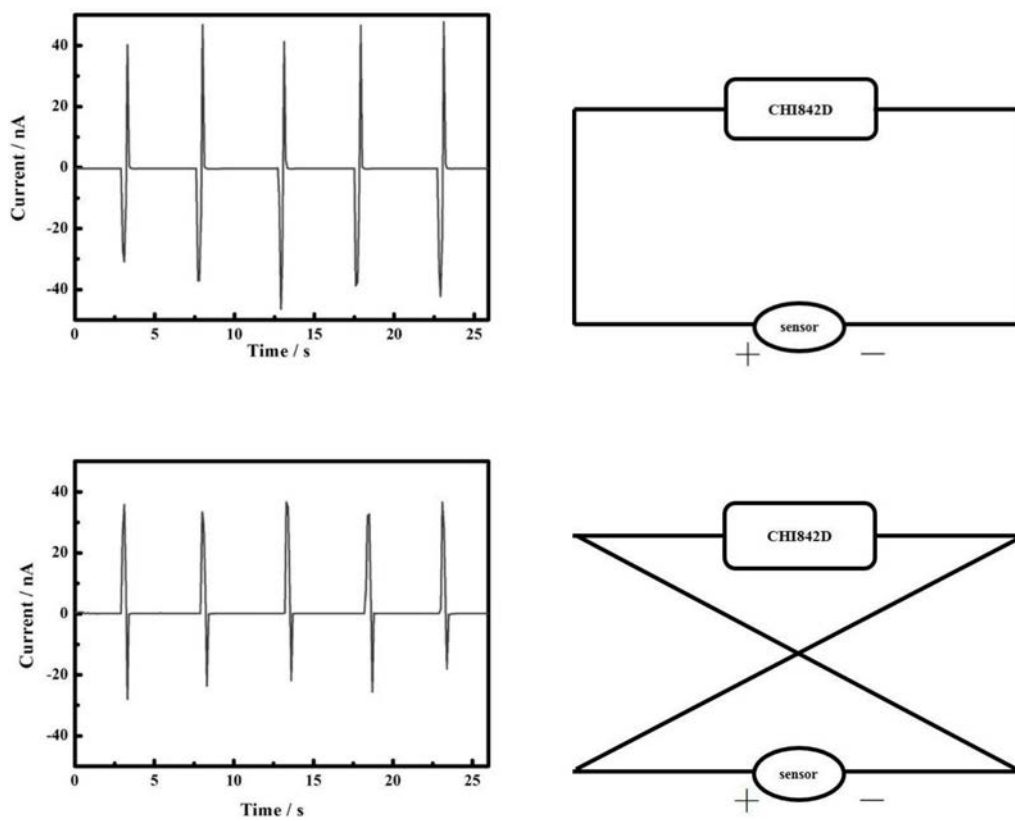


图4

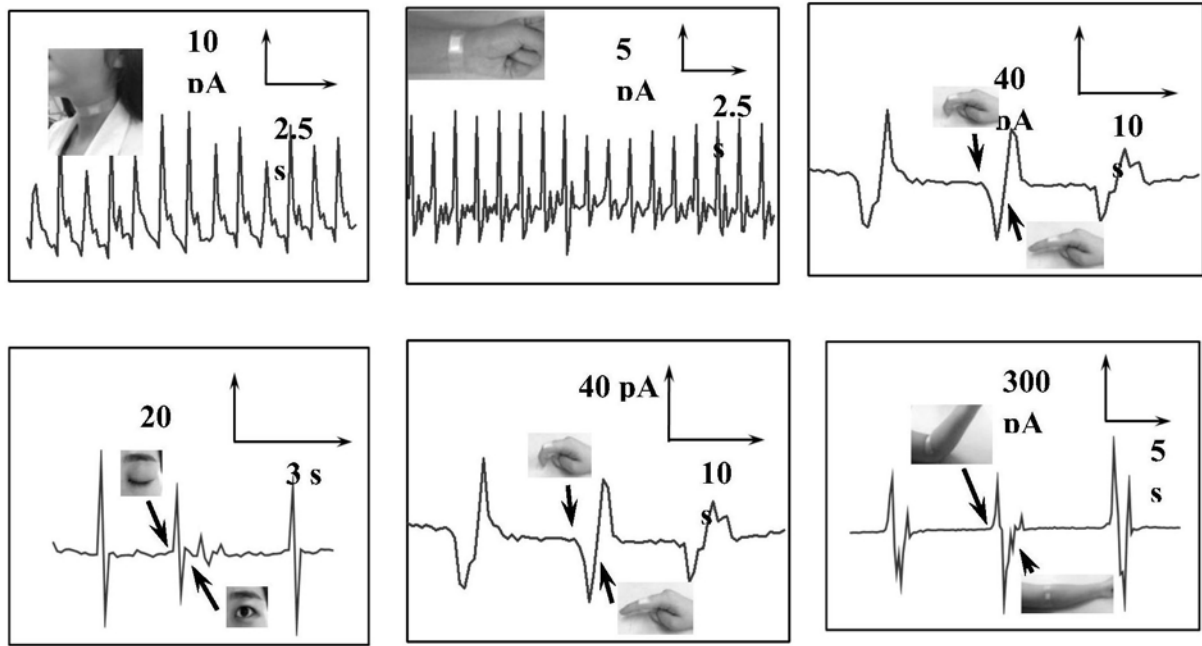


图5

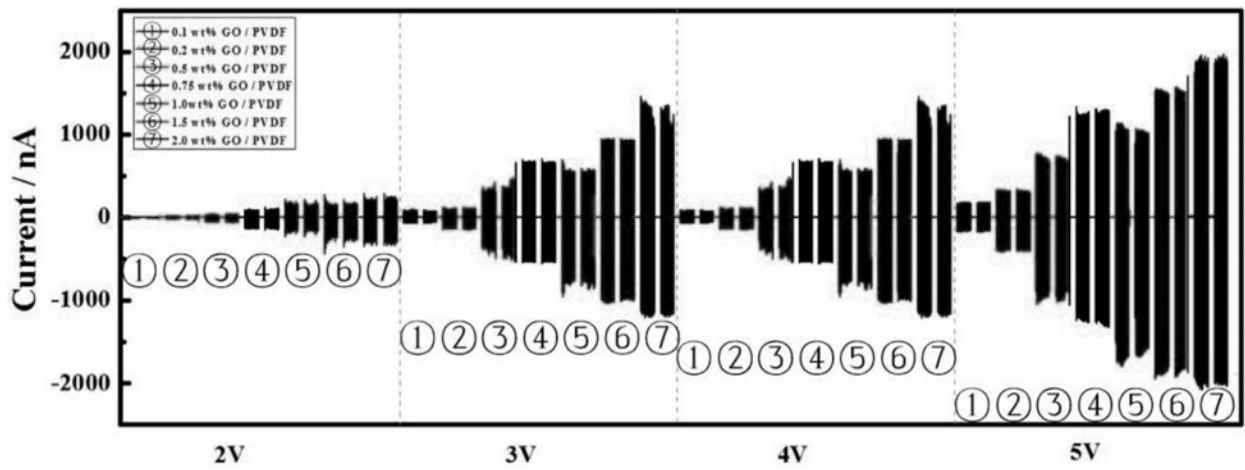


图6

专利名称(译)	一种柔性压电生理传感器及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN108519111A	公开(公告)日	2018-09-11
申请号	CN201810329495.0	申请日	2018-04-13
[标]申请(专利权)人(译)	中国人民大学		
申请(专利权)人(译)	中国人民大学		
当前申请(专利权)人(译)	中国人民大学		
[标]发明人	关丽 张美宁 康华 张帆		
发明人	关丽 张美宁 康华 张帆		
IPC分类号	G01D5/14 A61B5/00		
CPC分类号	A61B5/6801 G01D5/14		
代理人(译)	关畅 王春霞		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种柔性压电生理传感器及其制备方法与应用。所述聚偏氟乙烯纳米复合材料由聚偏氟乙烯和表面修饰羧基的纳米材料复合而成；表面修饰羧基的纳米材料为二维片层状纳米材料或羧基化碳纳米管。本发明通过在PVDF中掺杂表面修饰羧基的纳米填料，表面修饰羧基的纳米填料中的羧基与PVDF中的 $>CF_2$ 之间的较强相互作用，使PVDF分子链的偶极矩都沿着一个方向排列，这种结构就是 β 相分子结构，从而使PVDF具有很强的压电效应。本发明利用PVDF纳米复合材料在脉搏跳动和其他生理活动时对薄膜产生压力，从而将压力信号转换成电流信号，用于监测心跳和其他生理活动，展现了PVDF纳米复合材料作为柔性压电传感器的应用潜力和前景。

